

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/080679 A1

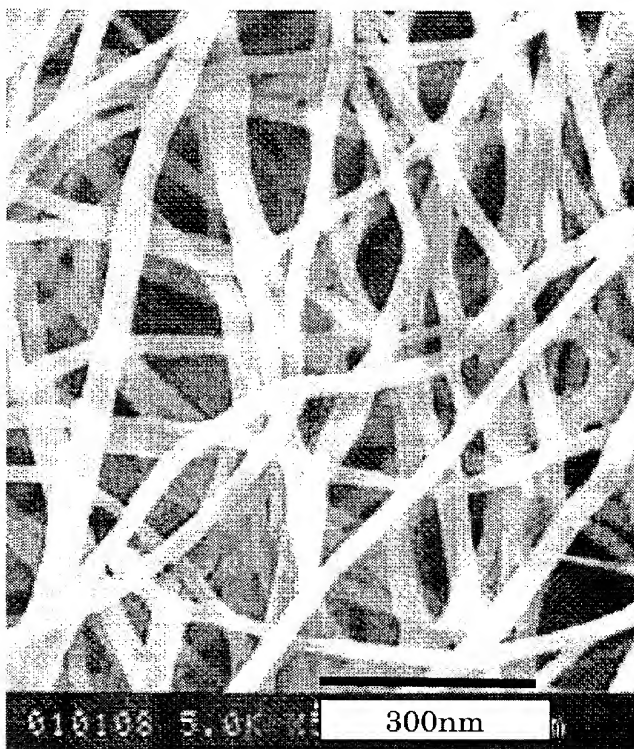
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D21H 13/10, A61K 7/00,  
7/42, 7/48, D04H 1/42, D21H 15/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002310
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 16 日 (16.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-042880 2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004) JP  
特願2004-074238 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666  
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成瀬 恵寛 (NARUSE, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 0 番 A 7-4 2 Shiga (JP). 松名瀬 武雄 (MATSUNASE, Takeo) [JP/JP]; 〒5240032 滋賀県守山市岡町 1 5 3-1 守山パークホームズ 7 0 4 Shiga (JP). 越智 隆志 (OCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒4110033 静岡県三島市文教町 2 丁目 2 7 番 3 1 号 Shizuoka (JP). 村上 確司 (MURAKAMI, Kakuji) [JP/JP]; 〒5203034 滋賀県栗東市小平井 1 5 1-5 Shiga (JP). 野中 修一 (NONAKA, Shuichi) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 5 番 1 号 晴園寮北棟 2 0 3 号室 Shiga (JP).

[続葉有]

(54) Title: NANO-FIBER COMPOUNDED SOLUTION, EMULSION AND GELLING MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND NANO-FIBER SYNTHETIC PAPER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ナノファイバー配合溶液、乳液およびゲル状物およびその製造方法、ならびにナノファイバー合成紙およびその製造方法



(57) Abstract: A compounded solution, an emulsion, a gelling material or a synthetic paper which comprises a nano-fiber dispersion having a number average diameter of 1 to 500 nm and exhibiting a sum (Pa) of proportions of a single fiber of 60 % or more; and a method for preparing the compounded solution, emulsion gelling material or synthetic paper. The compounded solution, emulsion, or gelling material is excellent in uniform dispersibility and in the stability of a dispersion for a long period of time and further exhibits excellent characteristics as a cosmetic, due to the use of a nano-fiber dispersion which is free from the restriction in the shape thereof or the type of polymer and thus can find widespread application, and exhibits a reduced variation in the diameter of a single fiber. In the synthetic paper, the area of holes composed of fibers is reduced and the diameters of the holes are uniform.

(57) 要約: 本発明は、形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な、単繊維直径のばらつきの小さなナノファイバー分散体により、均一分散性や分散の長期安定性に優れ、しかも化粧品として優れた特性を有する配合溶液、乳液、およびゲル状物およびその製造方法を提供する。また、本発明は、ナノファイバー分散体により、繊維で構成される孔面積が小さく、その孔径が均一な合成紙およびその製造方法を提供する。

本発明は、数平均直径が 1 ~ 500 nm でかつ該単繊維比率の和 Pa が 60 % 以上であるナノファイバー分散体を含む配合溶液、乳液、ゲル

状物、合成紙である。

WO 2005/080679 A1



(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

ナノファイバー配合溶液、乳液およびゲル状物およびその製造方法、ならびにナノファイバー合成紙およびその製造方法

### 技術分野

- [0001] 本発明は、化粧品分野、塗料分野、医療分野用、電子材料分野などの分野において有用な、繊維直径がナノメートル (nm) のオーダーである極細繊維 (以下、ナノファイバーという。) を配合した溶液、乳液、ゲル状物及びこれらを用いた化粧品や塗料などの各種製品およびその製造方法に関する。
- [0002] また、本発明は、ナノファイバーから構成される、孔面積が小さく、その孔径が均一な合成紙およびその製造方法に関する。

### 背景技術

- [0003] 化粧品は、最近多様な機能が提案されるようになっている。例えば、健康な肌の維持がし易く、肌への密着性が良好で、かつ洗い落としも良好な化粧品や、コラーゲン、ヒアルロン酸、スクワラン、尿素などの老化や角質化防止やアラントインなどのような肌荒れ防止が可能な化粧品、ベンゾフェノンや酸化亜鉛のような紫外線吸収剤による黒化やシミ、ソバカス防止、アルブチンやスクワランなどのようなメラニン生成抑制剤や皮膚細胞活性化による美白化粧品、グリセリン、ヒアルロン酸、シリコーン、ラノリンなどの保湿剤や湿潤剤によってしっとりとしてみずみずしい肌を保持することが可能な化粧品、有機物などによる化粧もち向上可能な化粧品、くすみやてかりの防止が可能な化粧品、透明感や色調などの高級感を表現することが可能な化粧品などが挙げられる。
- [0004] このような機能を付与するために、皮膚を保護するための各種油性分、保湿剤、増粘剤、美白剤、紫外線防止剤、微粒子、色素などが水や溶媒に配合されるが、製法上、各種配合剤を均一に分散する方法や乳化配合を安定化することなどの課題がある。また、製品としては、化粧品における配合剤の均一性や分散性が良好であり、かつそれらの長期保存安定性に優れていることが要求される。更に、化粧品の感触、伸びや肌触りなどのメイク時の使用感、メイク後の汗などに対する化粧もちが優れて

おり、化粧落としが容易であることなどが要求される。

[0005] 従来の化粧品においては、界面活性剤や天然の分散剤を使用したり、無機微粒子、有機微粒子、高分子ゲル、天然ゲル、コラーゲンなどの基材に各種配合剤を担持させたり、アクリルアミド系の高分子増粘剤などで各種配合剤を分散させたりすることによって、各種配合剤の均一分散性、安定性を向上し、化粧品の上記各種課題を解決する検討がなされている。

[0006] 最近では化粧品において、配合剤として油成分を分散する場合、その油成分微粒子の粒径を $1\mu\text{m}$ 以下にする油成分のマイクロ分散技術が検討されている(例えば、特開平10-147506号公報、特開2001-214081号公報、特開2001-261526号公報)。また、配合剤が無機微粒子の場合、直径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子(以下、ナノ微粒子という。)の配合技術が検討されるようになっている(例えば、特開平05-186323号公報、特開2000-264632号公報、特開平07-002639号公報、特開2001-089314号公報、特開2003-300844号公報)。このような油成分微粒子や固形成分微粒子の均一分散は、脂質の種類を選択することや、界面活性剤の最適化による表面張力制御などの従来の方法によってある程度は改善が可能である。しかし、その長期保存安定性については、微粒子の直径が小さくなるほど難しく、特にナノ微粒子になると非常に凝集し易く、分散するよりも逆にミクロンサイズに2次凝集した粒子を形成し沈殿するなど、ナノ微粒子を均一に分散しようという、本来の目的が達成できない問題が生じている。

[0007] 配合剤や微粒子の均一分散性を向上したり、分散状態を長期安定化するために、グリセリン類の使用(例えば、特開平07-185294号公報、特開2000-128760号公報)やアクリルアミド類の使用(例えば、特開平06-211626号公報、特開平10-067685号公報)なども検討されているが、これらの分散剤自身の分散性や長期安定性が十分でない場合がある。例えば、アクリルアミドの直径が $50\sim 1000\text{nm}$ の水中油型エマルジョン(例えば、特開平10-087428号公報)について開示されている。このような分散剤は、微粒子化することによって、肌への塗布時の伸びがよく、肌触りにも優れるが、アクリルアミド自身の性質による使用時のベタツキ感があり、化粧品使用時の爽やかさ、清涼感、ナチュラル感が損なわれる欠点があった。



- [0008] このため、配合剤や微粒子の均一分散性や長期保存安定性や、肌への密着性が良好で、しかもなめらかで伸びがよく、肌触りにも優れ、さらに使用時のベタツキ感がなく、化粧品使用時の爽やかさ、清涼感、ナチュラル感にも優れた素材が求められていた。
- [0009] このような素材として従来から、タルク、ベントナイトなどの粘土素材や無機粒子を担持体として配合剤を付着させて分散させる方法が提案されているが、担持体の粒径が数 $\mu\text{m}$ 以上と大きいと、化粧品中に均一に分散することが困難であるだけでなく、担持体の粒径が大きいと化粧品使用時にザラツキ感があり、爽やかさやナチュラル感が損なわれる問題があった。
- [0010] 他の方法として、上記有機微粒子や無機微粒子と異なる配合剤として、最近、コラーゲン繊維などの天然繊維を配合した化粧品が検討されている(例えば、特開昭55-28947号公報、特開昭63-215770号公報、特開平08-27192号公報)。これらは、コラーゲンを低分子量化したり、コラーゲン繊維に化学修飾を施すことにより皮膚への浸透や吸収をし易く改質する材料であって、繊維として見た場合には、繊維本来の担持体としての形態、機能としての作用は小さいものであった。また、絹フィブロイン繊維を微細化した検討例(例えば、特開平11-100510号公報)も開示されているが、繊維長は1-200 $\mu\text{m}$ の短繊維になるが、繊維直径は10 $\mu\text{m}$ 程度であり、微細な繊維というよりも10 $\mu\text{m}$ 以上の絹粉末というべきものであるため、粒子として見た場合には大きいものであり、絹粉末自身の分散性が悪く、かつ沈殿しやすく、他のナノ微粒子を担持分散する材料として求められる特性としては不十分であった。さらに、他の方法として、セルロース繊維を利用する例もあるが(例えば特開昭62-39507)、このようなセルロースフィブリルを利用する場合、セルロースのフィブリル繊維の直径のバラツキが1/10-1/100と大きく、太径のものと細径のものが混在し、それらを均一に分散することは非常に困難であり、また、太径のものは沈降しやすく、微粒子を分散するよりもむしろ一緒に沈降するという欠点もあった。また、保存中にカビが発生したり、繊維自体の剛性が高く柔軟性が不足するなどの欠点があった。
- [0011] さらに、セルロースからなるナノファイバーを利用した例も存在するが(例えば、特開平13-2523)、繊維の絶対的な強力が低く、分散する際にセルロース繊維が切れて

粉々になったり、セルロース故に、分散液の保存中にカビが発生したりする問題があった。この観点から、セルロースではなく、合成高分子からなる極細繊維を利用することが求められていた。

[0012] そこで、合成高分子からなる極細繊維を利用については、ベルベット調の艶や幼児の産毛調の自然艶を得ることを目的としたもの「超極細繊維を配合した化粧料」(例えば、特開2001-64153号公報)が開示されている。ここで用いられている極細繊維の繊維長は $50\mu\text{m}$ 以下と短いものの、その繊維直径は $2\mu\text{m}$ (0.055dtex)と、化粧品に配合した場合には、特殊なメイク用途以外ではまだその繊維直径が太く、柔軟性が不足し、肌とのなじみが悪く、使用感としても違和感があり、また、繊維自体の水や油剤への分散性や微粒子との馴染み性も不十分であった。このため、織物、編物、不織布などでは極細繊維として利用されているとしても、化粧品分野ではまだ細さや柔軟性が不足するため適用は困難であった。

[0013] ところで、合成高分子の極細繊維から合成紙を作製する方法は従来から知られており、これは繊維の分散液を利用して湿式抄紙するなどの種々の手法で検討がなされてきた。通常の合成繊維の単繊維数平均直径は $10\mu\text{m}$ 以上と太く、天然パルプやセルロースのようにフィブリル化が困難で、繊維同士の絡み合いが少なく、地合の良好な合成紙を得ることは困難であった。そこで、ポリエステル繊維の合成紙について、繊維直径が約 $13\mu\text{m}$ の場合(例えば、特公昭49-8809号公報)、約 $15\mu\text{m}$ の場合(例えば、特開昭55-110545号公報や特開昭60-34700号公報)、約 $11\mu\text{m}$ の場合(例えば、特開平1-118700号公報)において、ポリエステル繊維にバインダーを併用して抄紙する検討がなされてきたが、紙として見た場合にはやや柔軟性が不足するものであった。また、柔軟性を改善したり、通気性を良好にするため紙の厚みを薄くすると、繊維が太いために分散性が悪く、均一で地合の良い紙を得ることができなかった。また、紙の厚みを無理に薄くした場合、目付にムラが発生するなど、実用にならない場合があった。

[0014] このため、最近では直径が $10\mu\text{m}$ 以下の極細繊維による合成紙も検討されてきている。この方法は、海島複合や分割複合繊維の海成分を溶解したり、物理的に分離して極細繊維を作製し、得られた極細繊維から合成紙を作製する方法である。このよ

うな極細繊維の基本的製造方法は既に開示されており(例えば、米国特許第3382305号公報)、極細繊維そのものについても開示されている(例えば、米国特許第354603号公報)。これによれば、ポリエステル繊維からなる海島複合繊維の海成分を適切な溶剤で除去する方法によって、極細繊維が得られ、この極細繊維によってペーパーライクな構造体ができることを示唆しているが、得られた極細繊維の直径は $0.01\sim 3\mu\text{m}$ とバラツキが大きく、また、実用的な合成紙は得られていなかった。

[0015] その後、極細繊維の合成紙は、 $10\mu\text{m}$ 以下の海島複合繊維や分割複合繊維を高压液体流で処理する方法が提案されているが(例えば、特開昭56-169899号公報)、繊維の均一なフィブリル化が困難であることと、特別な高压液流体装置が必要なことから実用化が困難であった。また、海島複合型のポリエステル繊維を水中で分散・叩解し、直径が $1.5\sim 4\mu\text{m}$ のポリエステル繊維の合成紙を得ている(例えば、特開平4-10992号公報)。さらに、成分の異なるポリオレフィン系樹脂の分割複合型繊維を叩解処理した繊維によって合成紙(セパレータ材料)を得るものが開示されているが(例えば、特開2003-59482号公報)、その繊維直径は約 $5\mu\text{m}$ 程度であり、分割された単繊維の形状は不均一なため、繊維直径のバラツキも大きいものであった。さらに、海島複合型、分割型繊維の極細集束繊維とこれらの短繊維を使った合成紙が開示されているが(例えば、特開2003-253555号公報)、この合成紙の繊維直径は $2\sim 7\mu\text{m}$ と大きいものであった。

[0016] その他、液晶性繊維をフィブリル化することで極細化し、これを抄紙して合成紙を得る方法が提案されている(例えば、特開平8-209583や特開2002-266281)。しかしながら、この方法ではフィブリル化によって非常に細い繊維も得られるものの、フィブリル化があまり進まなかった太い繊維も混在し、単繊維直径のバラツキが大きな合成紙しか得ることができなかった。

[0017] 一方、合成紙の用途においては、特に空気清浄機用フィルター、産業用の粉塵除去用フィルター、純水製造用や化学薬品を精製するためのフィルター、医薬・医療用フィルター、電池セパレータなどの分野で、より薄くて、目付が均一で、かつ高強力 of 合成紙が要求されてきている。これは、電子分野、メカトロニクス分野、水質分野、薬剤や薬品ならびに食品を取り扱っている分野などにおいて、非常に微細な不純物を

系外へ除去したり、必要な微細成分を回収するのに、高精度の管理が要求されているためである。このため、ナノファイバーによる合成紙の検討が求められていた。

[0018] 従来の海島複合紡糸技術を利用した方法では、単繊維直径を $1\mu\text{m}$ 程度にすることはできても、それ以下の繊維直径のものを製造するには限界があり、ナノファイバーに対するニーズに十分応えられるレベルではなかった。また、高分子ブレンド繊維により超極細繊維を得る方法が提案されているが(例えば、特開平3-113082号公報、特開平6-272114号公報)、ここで得られる極細繊維の単繊維直径は最も細くとも直径 $0.4\mu\text{m}$ 程度であり、やはりナノファイバーに対するニーズに十分応えられるレベルではなかった。しかも、ここで得られる極細繊維の単繊維直径は高分子ブレンド繊維中での島成分高分子の分散で決定されるが、このような通常の高分子ブレンド系では島成分を構成する高分子の分散が不十分であるため、得られる極細繊維の単繊維直径のバラツキは大きいものであった。

[0019] ところで、ナノレベルにまで極細繊維化する簡易技術として、近年脚光を浴びているものにエレクトロスピンニングという技術がある。この方法の基本技術は古くから知られており、1935年頃に提案された方法である。この技術が脚光を浴びている理由としては、特に米国のバイオ・メディカル分野で細胞培養の材料として、この方法で作製したナノファイバー製不織布(合成紙ライクのもの)が適していること、研究用として各種高分子の不織布が簡易に作製できることなどが挙げられる。この方法は、高分子を電解質溶液に溶解し、口金から押し出すものであるが、その際高分子溶液に数千〜3万ボルトという高電圧を印加し、高分子溶液の高速ジェットおよびそれに引き続くジェットの折れ曲がり、膨張により極細化する技術であり、通常この極細繊維を集束することで合成紙ライクな不織布として捕集される。この技術を用いると、単繊維直径で数 $10\text{nm}$ レベルのものが得られ、従来の高分子ブレンド技術によるものに比べて、その直径を $1/10$ 以下にすることができる場合もある。対象となる高分子としては、コラーゲン等の生体高分子や水溶性高分子が大半であるが、熱可塑性高分子を有機溶媒に溶解してエレクトロスピンニングする場合もある。しかしながらこの方法でも、超極細繊維部分が太径繊維部分であるビード(bead)(直径 $0.5\mu\text{m}$ )により連結されている場合が多く、超極細繊維としてみた場合には、単繊維直径に大きなバラツキがあった(

例えば、Polymer, vol. 43, 4403(2002))。このため、この太径繊維部分の生成を抑制して繊維直径を均一にしようという試みもなされているが、そのバラツキはいまだに解決されず大きいものであった(例えば、Polymer, vol. 40, 4585(1999))。またエレクトロスピンングで得られる不織布は繊維化の過程で溶媒が蒸発することによって得られるため、その繊維集合体は配向結晶化していない場合が多く、強度も通常の不織布に比べてごく弱いものしか得られず、応用展開に大きな制約があった。さらに、エレクトロスピンングは製法としても、繊維化する際に溶媒が発生するため、作業環境対策や溶媒回収などの生産化する上での課題が存在する。さらに作製できる不織布の大きさにも制限があり、その大きさはおよそ100cm<sup>2</sup>程度であり、また、吐出量が最大で数g/時間と生産性も低く、さらに高電圧が必要であり、有害な有機溶媒や超極細繊維が空気中に浮遊することから感電、爆発、中毒といった危険が常につきまとい、実用的に困難な方法であった。

[0020] 以上説明したように、高分子に制約がなく、広く応用展開可能な単繊維直径のバラツキが小さなナノファイバーの合成紙が求められていた。

[0021] ここで、上記で引用した特許文献等に記載されている繊維で通常よく用いられる繊維の繊維度(dtex)と本発明の合成紙で用いる単繊維の数平均直径 $\phi$  ( $\mu\text{m}$ )との間には下記(1)式が成立する。

$$[0022] \quad \phi = 10 \times (4 \times \text{dtex} / \pi \rho)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、dtexとは繊維が10000mの重さ1gとなる繊維の太さ(JIS L 0101)(1978)のことを指している。

[0023] 例えば、繊維度を本発明でいう単繊維数平均直径に換算する場合、例えば高分子がナイロンの場合、比重が1.14(ナイロン6相当)で換算した値で、次式で求められる。

$$[0024] \quad \phi_{n6} = 10.6 (\text{dtex})^{1/2}$$

また、ナイロン6ではなく、高分子の種類が違う場合には、上記の式中で、その高分子に固有の比重に置き換えて計算すればよい。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0025] 本発明は、均一分散性や分散の長期安定性に優れ、しかも化粧品として優れた特

性を有する配合溶液、乳液およびゲル状物を提供することを目的とする。

[0026] また、本発明は、形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な、単繊維直径のバラツキが小さなナノファイバーからなる合成紙ならびにその製造方法を提供するものである。

#### 課題を解決するための手段

[0027] 本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有する。

(1)可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜500nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする配合溶液。

(2)塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜200nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする配合溶液。

(3)数平均による単繊維の直径を中央値としその前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする前記(1)または(2)項に記載の配合溶液。

(4)該溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(1)〜(3)項のいずれかに記載の配合溶液。

(5)該繊維分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする前記(1)〜(4)項のいずれかに記載の配合溶液。

(6)該繊維分散体の含有量が5wt%以下であることを特徴とする前記(1)〜(5)のいずれかに記載の配合溶液。

(7)該繊維分散体の含有量が0.0001〜1wt%であることを特徴する前記(6)項に記載の配合溶液。

(8)該繊維分散体が繊維長5mm以下の短繊維からなることを特徴とする前記(1)〜(7)項のいずれかに記載の配合溶液。

(9)該繊維分散体が繊維長0.05〜2mmの短繊維からなることを特徴とする前記(1)〜(7)項のいずれかに記載の配合溶液。

(10)該熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンス

ルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、フッ素系高分子及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(1)～(9)項のいずれかに記載の配合溶液。

(11)分散剤を含むことを特徴とする前記(1)～(10)項のいずれかに記載の配合溶液。

(12)分散剤の含有量が0.00001～20wt%であることを特徴とする前記(11)項に記載の配合溶液。

(13)分散剤の含有量が0.0001～5wt%であることを特徴とする前記(11)項に記載の配合溶液。

(14)該分散剤がノニオン系分散剤、アニオン系分散剤、カチオン系分散剤の群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(11)～(13)項のいずれかに記載の配合溶液。

(15)該繊維分散体のゼータ電位が $-5 \sim +5$  mVの範囲内であり、該分散剤がノニオン系分散剤であることを特徴とする前記(14)項に記載の配合溶液。

(16)該繊維分散体のゼータ電位が $-100$  mV以上、 $-5$  mV未満であり、該分散剤がアニオン系分散剤であることを特徴とする前記(14)項に記載の配合溶液。

(17)該繊維分散体のゼータ電位が $+5$  mVを超え、 $100$  mV以下であり、該分散剤がカチオン系分散剤であることを特徴とする前記(14)項に記載の配合溶液。

(18)該分散剤の分子量が $1000 \sim 50000$ であることを特徴とする前記(11)～(17)項のいずれかに記載の配合溶液。

(19)熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が $1 \sim 500$  nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする乳液。

(20)熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が $1 \sim 200$  nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする乳液。

(21)数平均による単繊維の直径を中央値としその前後30 nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする前記(19)または(20)項に記載の乳液。

(22)該溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(19)～(21)項のいずれかに記載の乳液。

(23)該繊維分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする前記(19)～(22)項のいずれかに記載の乳液。

(24)該繊維分散体の含有量が5wt%以下であることを特徴する前記(19)～(23)項のいずれかに記載の乳液。

(25)該繊維分散体の含有量が0.0001～1wt%であることを特徴する前記(19)～(23)項のいずれかに記載の乳液。

(26)該繊維分散体が繊維長5mm以下の短繊維からなることを特徴とする前記(19)～(25)項のいずれかに記載の乳液。

(27)該繊維分散体が繊維長0.05～0.8mmの短繊維からなることを特徴とする前記(26)項に記載の乳液。

(28)熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、フッ素系高分子及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(19)～(27)項のいずれかに記載の乳液。

(29)分散剤を含むことを特徴とする前記(19)～(28)項のいずれかに記載の乳液。

(30)該分散剤の含有量が0.00001～20wt%であることを特徴とする前記(29)項に記載の乳液。

(31)該分散剤の含有量が0.0001～5wt%であることを特徴とする前記(29)項に記載の乳液。

(32)該分散剤がノニオン系分散剤、アニオン系分散剤、カチオン系分散剤の群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(29)～(31)項のいずれかに記載の乳液。

(33)該繊維分散体のゼータ電位が $-5 \sim +5$ mVの範囲内であり、該分散剤がノニオン系分散剤であることを特徴とする前記(32)項に記載の乳液。

(34)該繊維分散体のゼータ電位が $-100$ mV以上、 $-5$ mV未満であり、該分散剤がアニオン系分散剤であることを特徴とする前記(32)項に記載の乳液。



(35)該繊維分散体のゼータ電位が+5mVを超え、100mV以下であり、該分散剤がカチオン系分散剤であることを特徴とする前記(32)項に記載の乳液。

(36)該分散剤の分子量が1000〜50000であることを特徴とする前記(29)〜(35)項のいずれかに記載の乳液。

(37)熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜500nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とするゲル状物。

(38)熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜200nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とするゲル状物。

(39)数平均による単繊維の直径を中央値としその前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする前記(37)または(38)項に記載のゲル状物。

(40)該溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(37)〜(39)項のいずれかに記載のゲル状物。

(41)該繊維分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする前記(37)〜(40)項のいずれかに記載のゲル状物。

(42)該繊維分散体の含有量が30wt%以下であることを特徴する前記(37)〜(41)項のいずれかに記載のゲル状物。

(43)該繊維分散体の含有量が1〜5wt%であることを特徴する前記(42)項に記載のゲル状物。

(44)該繊維分散体が繊維長5mm以下の短繊維からなることを特徴とする前記(37)〜(43)項のいずれかに記載のゲル状物。

(45)該繊維分散体が繊維長が0.2〜1mmの短繊維からなることを特徴とする前記(44)項のいずれかに記載のゲル状物。

(46)熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、フッ素系高分子およびそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも

一種であることを特徴とする前記(37)～(45)項のいずれかに記載のゲル状物。

(47)分散剤を含むことを特徴とする前記(37)～(46)項のいずれかに記載のゲル状物。

(48)該分散剤の含有量が0.00001～20wt%であることを特徴とする前記(47)項に記載のゲル状物。

(49)該分散剤の含有量が0.0001～5wt%であることを特徴とする前記(47)項に記載のゲル状物。

(50)該分散剤がノニオン系分散剤、アニオン系分散剤、カチオン系分散剤の群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(47)～(49)項のいずれかに記載のゲル状物。

(51)該繊維分散体のゼータ電位が $-5 \sim +5$  mVの範囲内であり、該分散剤がノニオン系分散剤であることを特徴とする前記(50)に記載のゲル状物。

(52)該繊維分散体のゼータ電位が $-100$  mV以上、 $-5$  mV未満であり、該分散剤がアニオン系分散剤であることを特徴とする前記(50)に記載のゲル状物。

(53)該繊維分散体のゼータ電位が $+5$  mVを超え、 $100$  mV以下であり、該分散剤がカチオン系分散剤であることを特徴とする前記(50)に記載のゲル状物。

(54)該分散剤の分子量が $1000 \sim 50000$ であることを特徴とする前記(47)～(53)のいずれかに記載のゲル状物。

(55)前記(1)～(54)項のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物を用いてなる化粧品。

(56)前記(1)～(54)項のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物を用いてなる塗料。

(57)水、油及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種の中で、繊維集合体を直接叩解することを特徴とする前記(1)～(54)項のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物の製造方法。

(58)単繊維数平均直径が $1 \sim 500$  nmで、単繊維比率の和Paが60%以上である熱可塑性高分子のナノファイバー分散体を含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。

(59)単繊維数平均直径が $1 \sim 200$  nmで、単繊維比率の和Paが60%以上である熱

可塑性高分子のナノファイバー分散体を含むことを特徴とする前記(58)項に記載のナノファイバー合成紙。

(60)単繊維数平均直径を中央値とし、その前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする前記(58)または(59)項に記載のナノファイバー合成紙。

(61)該ナノファイバー分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする前記(58)～(60)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(62)目付が $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする前記(58)～(61)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(63)厚みが $10\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする前記(58)～(62)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(64)密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする前記(58)～(63)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(65)数平均孔面積が $1\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする前記(58)～(64)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(66)通気量が $30\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下であることを特徴とする前記(58)～(65)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(67)合成紙の表から裏へ貫通する直径 $50\mu\text{m}$ 以上の孔の個数が $0\sim 1000\text{個}/\text{cm}^2$ である前記(58)～(66)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(68)表面平滑度が300秒以上であることを特徴とする前記(58)～(67)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(69)該ナノファイバー分散体を構成する熱可塑性高分子の融点が $165^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする前記(58)～(68)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(70)該ナノファイバー分散体を構成する熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリフッ素系高分子、及びそれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする前記(58)～(69)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(71)前記(58)～(70)項のいずれかにおいて、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の繊維を少なくとも5wt%以上さらに含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。

(72)前記(58)～(70)項のいずれかにおいて、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の繊維をさらに含み、かつ該ナノファイバー分散体を3wt%以下含有することを特徴とするナノファイバー合成紙。

(73)ナノファイバー分散体を支持体上に積層したことを特徴とする前記(58)～(70)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

(74)該支持体が織物、編物、不織布、発泡体から選ばれたものであることを特徴とする前記(73)項に記載のナノファイバー合成紙。

(75)前記(58)～(74)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする複合合成紙。

(76)前記(58)～(74)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする合成紙成型品。

(77)前記(58)～(74)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなるフィルター。

(78)前記(58)～(74)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなるセパレーター。

(79)前記(58)～(74)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなる研磨材。

(80)前記(58)～(74)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなるメディカル製品。

(81)前記(58)～(74)項のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなる回路基盤。

(82)ナノファイバー短繊維を叩解後に分散しこれを抄紙して合成紙を製造する方法であって、バインダーを使用せずに抄紙することを特徴とするナノファイバー合成紙の製造方法。

(83)ナノファイバー分散体をバインダーとして、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の繊維を抄紙することを特徴とするナノファイバー合成紙の製造方法。

## 発明の効果

- [0028] 本発明によれば、最近の化粧品、医療品や他の分野において、ナノファイバーを配合溶液や乳液、ゲル状物に配合することによって、 $1\mu\text{m}$ 以下の貴金属、金属酸化物、高分子微粒子などからなるマイクロ微粒子やナノ微粒子などを均一に分散できるだけでなく、その分散を長期に安定化できる。
- [0029] また、数 $\mu\text{m}$ 以上の直径を有する従来の繊維を化粧品に配合すると使用する際にザラザラ感を感じ、実用的な配合剤にならなかったが、本発明のナノファイバーでは、肌表面のしわスジより細く、肌へのなじみが良好で、肌にソフトで自然な感触を得ることができる。そして、ナノファイバーを配合することによって、化粧品の滑り性や保水性、保湿性、伸び、パック性が良好で、化粧もちも向上し、従来の繊維にはない機能が得られる。このため、ナノファイバーの細さや比表面積などの特徴を活かし、化粧水、ローション、液状ファンデーション、シャンプー、リンス、乳液、コールドクリーム、クレンジングクリーム、シェービングクリーム、ヘアークリーム、パック用や軟膏用のゲル、整髪用ゲル、洗顔用ゲル、石鹸用ゲル、パック材などに本発明のナノファイバーを配合し、多くの種類の化粧品に適用することができる。
- [0030] さらに、ナノファイバーによる分散性、均一性、保存性などの効果は、単に、化粧品にとどまらず、軟膏や湿布液、細胞培養用基材、蛋白吸着材などの医療用分野、電池用電解質材や燃料電池の触媒担持体用材料、ケミカルフィルター用の触媒用担持体用材料や有害ガスの吸着材などの電子基材や電子関連装置分野、各種フィラーや顔料を配合した塗料、接着剤や壁材用コート材などの建築資材分野、浄化用フィルターや浄化フィルター用の活性炭や酸化チタンなどの微粒子の担持体など工業資材分野、絵画用絵の具などでも有効である。
- [0031] また、従来の通常の合成繊維や極細繊維では対応が難しい分野において、本発明の配合溶液、乳液、ゲル状物は、各種物質(例:微粒子、化学物質、蛋白、病原菌など)の吸着性や吸収性、生態的適合性や相溶性などナノメートルレベルでの表面活性や該表面の化学的相互作用が期待される。
- [0032] 一方、例えばフィルター(例:エアーフィルター、ケミカルフィルター、浄水用フィルター)、マスク用フィルター、電池セパレーター、メディカル分野の血液フィルター材料

や体外循環用基材、細胞培養基材、電子材料の絶縁材や電子用基材、化粧用紙、ワイピング紙、家具用化粧紙や壁紙、高級印刷用ペーパー、設計用ペーパー、高画質印写用ペーパー分野のように高精度のものが要求されるようになってきた分野がある。このような分野において、従来の極細繊維やエレクトロスピンニングによるナノファイバーでは、繊維直径の均一性を確保したり、孔径や不織布の目付、厚み、密度などを精密に制御することは不十分であった。また、エレクトロスピンニング法では溶剤の発生による作業環境の安全性や溶媒回収の問題により、広幅の不織布を効率よく作製することは困難であった。本発明のナノファイバーにより、精度の高い材料の設計が可能となり、実用的な合成紙を提供することができる。また、従来の合成繊維や極細繊維では対応が難しい各種物質（微粒子、化学物質、蛋白など）の吸着性や吸収性、生態適合性や相溶性などのナノレベルの相互作用を必要とする分野に対応可能であり、本発明の合成紙により従来の問題を解決することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1は、ナノファイバーの原糸となる「高分子アロイ繊維」用紡糸機の一例を示す概略図である。

[図2]図2は、実施例1の高分子アロイ繊維の横断面の島の形状の一例を示す透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

[図3]図3は、実施例29の合成紙表面のナイロンナノファイバーの形状の一例を示す超高分解走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

[図4]図4は、実施例29の合成紙表面写真(図3)を孔測定するために画像処理したものである

[図5]図5は、カセ脱海装置の概略図である。

[図6]図6は、実施例42のPPSナノファイバーの横断面の繊維の形状の一例を示す透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

#### 符号の説明

[0034]     1:ホッパー  
          2:溶融部  
          3:スピンドルブロック

- 4: 紡糸パック
- 5: 口金
- 6: チムニー
- 7: 糸条
- 8: 集束給油ガイド
- 9: 第1引取ローラー
- 10: 第2引取ローラー
- 11: 巻取機
- 12: 脱海処理槽
- 13: 脱海処理液配管
- 14: ポンプ
- 15: 上バー
- 16: 下バー
- 17: 処理液吐出穴
- 18: カセ状のトウ
- 19: 脱海処理液

#### 発明を実施するための最良の形態

[0035]

本発明の繊維分散体を構成する熱可塑性高分子としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド(PPS)等が挙げられる。ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ乳酸(PLA)などが挙げられる。また、ポリアミドとしてはナイロン6(N6)、ナイロン66(N66)、ナイロン11(N11)などが挙げられる。また、ポリオレフィンとしては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)などが挙げられる。上記した熱可塑性高分子以外にも、フェノール樹脂やポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリスルホン、フッ素系高分子やそれらの誘導体を用いることももちろん可能である。

[0036] これらの高分子の中でも、耐熱性の点から、融点165℃以上のものが好ましい。より

好ましくは、ポリエステルやポリアミドに代表される重縮合系高分子の中で高い融点を有するもの、例えば、PPは165℃、PLAは170℃、N6は220℃、PETは255℃である。また、これらの高分子には微粒子、難燃剤、帯電防止剤等の配合剤を含有させてもよい。また、ポリマーの性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良い。さらに、熔融紡糸の容易さから、融点が300℃以下の高分子が好ましい。

[0037] 特にN6やN66に代表されるポリアミドは吸水性や保水性に優れるため、これらの特性を生かして、本発明の配合溶液や乳液、ならびにゲル状物にポリアミドのナノファイバーを配合することで化粧用途などに好適に用いることができる。

[0038] また、PPSは優れた耐熱性や耐薬品性を示し、さらに低吸湿性であることから、合成紙とした時の寸法安定性にも優れるため、電子情報分野における絶縁紙や回路基盤などの用途に好適に用いることができる。

[0039] 本発明で用いる繊維分散体とは、数平均による単繊維の直径(単繊維数平均直径)が1〜500nmの範囲内にあるナノファイバーのことを言い、その形態は単繊維が分散したもののことである。また、繊維状の形態であればよく、その長さや断面形状にはこだわらないものである。そして、本発明では、ナノファイバーの単繊維直径の平均値およびバラツキが重要である。配合溶液や乳液、ゲル状物ならびに合成紙中でナノファイバーを均一に分散させたり、特に配合溶液や乳液、ゲル状物においては、ナノファイバーが経時で凝集や沈降しないような長期安定性を向上させるために、単繊維数平均直径は1〜500nmであることが重要であり、1〜200nmであることが好ましく、1〜150nmであることがより好ましく、1〜100nmであることがさらに好ましい。特に本発明の合成紙をフィルターに利用する場合には高性能・高効率捕集が要求特性とし求められ、セパレーターなどに利用する場合には液体の遮蔽性が高いことが要求特性として求められることから、ナノファイバーの単繊維直径はより小さいことが望ましく、この場合には単繊維数平均直径が1〜150nmであることが好ましく、1〜100nmであることがより好ましい。

[0040] ここで、単繊維数平均直径は、後述する実施例中の測定法「H. ナノファイバーのSEM観察」および「I. ナノファイバーの単繊維数平均直径  $\phi_m$ 」によって評価され、単繊維直径のバラツキは、「H. ナノファイバーのSEM観察」、「J. ナノファイバー単繊



維比率の和Paの評価」および「K. ナノファイバーの単繊維直径の集中度指数Pbの評価」によって表される。

[0041] 単繊維数平均直径は、配合溶液や乳液、ゲル状物ならびに合成紙中からナノファイバーをサンプリングし、サンプリングしたナノファイバーの表面を透過型電子顕微鏡(TEM)あるいは走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、同一表面内でも無作為抽出した30本の単繊維直径を測定し、さらに、サンプリングを10回行い、合計300本の単繊維直径のデータからその単純平均値を求め、これを「単繊維数平均直径  $\phi_m$ 」と本発明では呼ぶ。本発明では単繊維数平均直径が1〜500nmであることが重要である。これは従来の海島複合紡糸などによる極細繊維に比べ1/100〜1/100000という細さであり、これにより本発明の配合溶液、乳液、ゲル状物中のナノファイバーの分散性が大幅に向上し、また、従来の極細繊維を使った合成紙に比べて地合が良好で、かつ比表面積の大きな高性能の合成紙を得ることができる。

[0042] また、ナノファイバーの単繊維直径のバラツキは以下のようにして評価する。上述で求めた単繊維直径から分布表(ヒストグラム)を作成するために、単繊維直径  $\phi$  を任意の区分(n個)に分割し、各区分の両端の平均値を  $\phi_i$  とする。該区分のナノファイバー各々の直径区分  $\phi_i$  ( $i=1\sim n$ ) に対する頻度  $f_i$  を数え、分布表を作成する。任意の区分に分割する方法としては、例えば単繊維数平均直径  $\phi_m$  が500nm以下の場合、1区画は1〜10nmとして、nは10〜100区分とすることができる。(比較上で、単繊維数平均直径  $\phi_m$  が500nmを超える場合には、1区画は数平均直径  $\phi_m$  の1/10間隔以下として、nは10区分〜100区分程度とすることができる)。

[0043] 次に、単繊維直径のバラツキを評価する「単繊維比率の和Pa」と「集中度指数Pb」について説明する。

[0044] 同じ区画に入る単繊維直径  $\phi_i$  を持つナノファイバーの頻度  $f_i$  を数え、Nで割ったものをその単繊維直径の比率を  $P_i$  とする。 $P_i$  を1から500nmの範囲内にある区画番号rまでの個々の  $f_i/N$  を単純に加算すればPaを求めることができる。

$$[0045] \quad N = \sum f_i \quad (i=1\sim n) \quad (2)$$

$$Pa = \sum (f_i/N) \quad (i=1\sim r) \quad (3)$$

具体的には、1〜500nmの範囲内にある区画番号rまでの個々の  $f_i/N$  を加算す

れば良い。本発明においてナノファイバーではPaが60%以上であることが重要であり、65%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。Paは大きいほど本発明でいうナノファイバーの本数比率が多く、粗大な単繊維直径のものが少ないことを意味している。これにより、ナノファイバーの機能を十分に発揮することができ、また製品の品質安定性も良好とすることができる。

[0046] また、単繊維直径の集中度指数Pbは、単繊維の平均直径付近の集中度を示す。上述のとおり得られた $\phi_i$ の頻度 $f_i$ を利用し、このデータを基に「単繊維直径 $\phi_i$ の2乗値 $\chi_i$ の区画に対する頻度 $f_j$ の分布表(ヒストグラム)を作製する。次に、 $\chi_i$ に対する「該頻度数 $f_j$ を積算した値 $P_j$ 」の表を予め作成する。

$$[0047] \quad P_j = \sum (f_j / N) \quad (j=1 \sim n) \quad (4)$$

単繊維直径 $\phi_i$ の2乗値 $\chi_i$ は繊維(円筒形)の重量に比例するので、(1)式からわかるようにdtex、即ち繊維度に対する分布に対応する。この $\chi_i$ に対する「積算頻度数 $P_j$ 」の近似関数 $Q(\chi_i)$ の4から6次関数)をマイクロソフト(Microsoft)社製エクセル(Excel)(商品名)で作成する。その後、単繊維数平均直径 $\phi_m$ を中央値にして、 $\phi_m$ に15nmプラスしたものの2乗値を $\chi_a$ とし、 $\phi_m$ に15nmマイナスしたものの2乗値を $\chi_b$ とすると、集中度指数Pbは下記式から求められる。

$$[0048] \quad Pb = Q(\chi_a) - Q(\chi_b) \quad (5)$$

本発明においてナノファイバーは、単繊維数平均直径を中央値として、その前後30nmに入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。このことは、単繊維数平均直径付近への単繊維直径のバラツキの集中度を意味しており、Pbが高いほど単繊維直径のバラツキが小さいことを意味している。実際の単繊維数平均直径 $\phi_m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbの実際の測定法は、後述の実施例中に示した。

[0049] 本発明では前記のナノファイバー分散体を利用して、配合溶液、乳液、ゲル状物とすることができる。これは前記のナノファイバーにより初めて達成できるものである。例えば、エレクトロスピンニング法により得られるナノファイバーでは、通常不織布形状でしかナノファイバーを捕集できないため、得られたナノファイバーを溶媒中に均一分

散させるという思想そのものが無く、またこれを行うことは困難であり、実際ナノファイバーを溶媒中に分散させた例は無かった。一方、本発明では生産性の高い熔融紡糸法により高分子アロイ繊維を得、ここから海成分を脱海することでナノファイバー集合体とし、さらにこれを短繊維化した後に叩解、分散することでナノファイバー分散体とするため、上述のような配合溶液、乳液、ゲル状物を効率良く作製することが初めて可能となったのである。

[0050] 本発明のナノファイバー配合溶液、乳液、ゲル状物は、ナノファイバー分散体と溶媒あるいはゲルとで構成されている。本発明の配合溶液、乳液、ゲル状物とは、ナノファイバーもしくはナノファイバーとその他の薬剤が溶媒あるいはゲル中に配合された液状物もしくは固形状物のことを指す。

本発明でいう配合溶液とは、ナノファイバー分散体が比較的低濃度で溶媒中に分散しているもので、粘度が比較的低くて流動性が高いものである。また、ナノファイバー分散体が比較的高濃度で溶媒あるいはゲル中に存在し、粘度が比較的高くて流動性が低いものをゲル状物と定義する。また、配合溶液がエマルジョンを形成しており、その中に比較的低濃度でナノファイバー分散体がエマルジョン中に分散しているものを乳液と定義する。

[0051] ここで溶媒あるいはゲルは、配合溶液や乳液、ゲル状物中のナノファイバー以外の配合成分を溶解するだけでなく、ナノファイバーの分散媒としても働く。また、溶媒は、水及び／又は油及び／又は有機溶媒(乳液を含む)のうちで、適宜組みあわせて使用することができる。油としては、アマニ油、トウモロコシ油、オリーブ油、ヒマワリ油、菜種油、ゴマ油、大豆油、カカオ油、ヤシ油、パーム油、モクローなどの天然油やパラフィン、ワセリン、セレシン、流動パラフィン、スクワラン、ワックス、高級脂肪酸、シリコーン油、架橋シリコーン油などがあり、単独でも2種類以上の組合わせでも使用可能である。また、有機溶媒としては、アルコール類、エステル類、グリコール類、グリセリン類、ケトン類、エーテル類、アミン類、乳酸・酪酸などの低級脂肪酸類、ピリジン、テトラヒドロフラン、フルフリルアルコール、アセトニトリル類、乳酸メチル、乳酸エチルなどがあり、単独でも2種類以上の組合わせでも使用可能である。

[0052] 本発明で用いる単繊維の直径が1〜500nmのナノファイバー分散体は、溶媒中の

分散性を向上させる点から、濾水度が350以下であることが好ましい。また、これによりナノファイバーの抄紙性が良好となり、合成紙中のナノファイバーの分散も均一となるため、低目付であっても地合が良好な高性能の合成紙とすることができる。濾水度は200以下がより好ましく、100以下が更に好ましい。濾水度の下限としては、5以上であることが好ましい。

[0053] 次に、本発明で用いる単繊維の直径が1〜500nmのナノファイバーと従来の合成繊維とを比較する。直径が10  $\mu$  m以上の繊維(以下、通常繊維という。)、直径が0.5  $\mu$  mを超えて10  $\mu$  m以下である繊維(以下、極細繊維という。)の2種類の従来の繊維、直径が0.5  $\mu$  m(500nm)以下である本発明で用いる繊維(ナノファイバーA、B)について、表1に各繊維の代表的な繊維直径の例を示した。

[0054] 通常よく用いられる繊維の繊度(dtex)と単繊維の直径 $\phi$  ( $\mu$  m)との間には前掲の(1)式が成立する。

[0055] 
$$\phi = 10 \times (4 \times \text{dtex} / \pi / \rho)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、dtex:長さ10000mで1gの重さとなる繊維の太さ(JIS L 0101)である。

[0056] また、比重が1.14(ナイロン6相当)で換算すると、単繊維の直径 $\phi$  ( $\mu$  m)は次式で求められる。

[0057]  $\phi_{n6} = 10.6 \times (\text{dtex})^{1/2}$  従来の繊維として通常繊維と極細繊維(以下、これらを総称して従来繊維という。)、本発明で用いる直径が1〜500nmの繊維として直径200nmのナノファイバーAと直径60nmのナノファイバーBを表1に示した。ここでいう繊維直径は、前記(1)式で定義された単繊維数平均直径 $\phi$  mであり、後述の実施例に測定法を示すように、透過型電子顕微鏡(TEM)あるいは走査型電子顕微鏡(SEM)から測定される。

[0058] 表1には2mmにカットされた繊維について、0.01wt%濃度の水溶液または化粧水1ml当たりに含まれる繊維本数と比表面積を比較して示した。通常繊維の場合160万本、極細繊維の場合1万6千本という従来繊維に比較し、ナノファイバーAで160万本、更に細いナノファイバーBで1800万本と、本数が極めて多く、さらに比表面積、アスペクト比も大きくなる。

[0059] 微小な繊維直径、大きな比表面積などの特徴を活かし、本発明のナノファイバー配

合溶液、乳液、ゲル状物を単独あるいは複合して使用することで、以下のように様々な化粧品を得ることができる。具体的な化粧品の例としては、化粧水類(例:一般化粧水、オーデコロン、アフターシェービングローション、日焼け止めローションなど)、クリーム乳液類(例:一般化粧乳液、アフターシェービングクリーム、クレンジングクリーム、コールドクリーム、シェービングクリーム、ハンドクリーム、日焼け止めクリームなど)、ファンデーション類(例:液状ファンデーション、クリーム状ファンデーション、固形ファンデーションなど)、おしろい類(例:クリーム状おしろい、固形おしろい、粉おしろい、ベビーパウダー、ボディーパウダーなど)、頭髮用化粧品類(例:頭髮油、セットローション、チック、ヘアークリーム、ヘアートニック、ヘアーリキッド、ヘアースプレー、ポマードなど)や洗剤化粧類(例:シャンプー、リンス、化粧用石鹸類、メイク落とし剤など)、口紅類(例:口紅、リップクリームなど)、パック類、眉目類化粧品類(例:アイシャドー、アイライナー、アイクリーム、頬紅、マスカラ、眉墨など)、美甲エナメル類、歯磨き類、軟膏用ゲルなどが挙げられ、用途や目的に応じて、ナノファイバー配合溶液、乳液、ゲル状物を組合わせたり、使い分けたりすることができる。

[0060] ところで、分散径がミクロンレベルの大きさの油分、数nm〜数100nmのナノレベルの貴金属または他の配合剤の超微粒子などが含まれている化粧水や乳液において各種分散剤を添加しても、非常に凝集し易く、超微粒子の分散性を均一にすることは難しいものであった。また、均一に分散したとしても長期間保存すると分散の均一性が低下し、凝集による分離や沈降が起こる場合もあった。一旦分離してしまうと瓶をよく振って内容物を攪拌しても、初期のように微粒子が分散した状態にもどすことは困難であった。この現象は配合溶液だけでなく、乳液やゲル状態でも発生するので、化粧品分野において、微粒子を均一に分散し、長期にわたって保存できるように分散を安定化することが求められていた。

[0061] この点、本発明のナノファイバー配合溶液、乳液、ゲル状物を用いることによって、上記課題を解決できる。本発明のナノファイバー配合溶液では、表1に示すように、ナノファイバーは溶液1mlあたり、1800万本の繊維を含み、かつ比表面積も非常に大きくなる。また、ナノファイバーでは、繊維のカット繊維長が2mmの場合、表1のように繊維長(L)/繊維直径(D)の比、すなわちアスペクト比が10000〜33000になり

、非常に長い繊維である。このため、ナノファイバーを配合溶液や乳液、ゲル状物中に添加すると、ナノファイバー表面上に、上記したミクロンレベルの微粒子やナノ微粒子などを均一に担持できるのである。これにより、比重の大きな貴金属微粒子や紫外線遮蔽剤などの各種配合微粒子をナノファイバーを利用することで凝集することなくバラバラに分散させたり、微粒子同士の凝集を防止することができるのである。また、溶液中で軽く凝集してフロックやクラスター状になり始めた微粒子に対して、細くて長いナノファイバーが動くことによって、これらが攪拌、あるいはしごかれてフロックやクラスターが破壊され均一な分散を行うこともできる。

[0062] また、細くて長いナノファイバーが、溶液1ml当たり1800万本も存在し、さらにそのナノファイバーがバラバラで溶液中に分散していることは、配合溶液や乳液、ゲル状物中の空間を非常に微細に区画してナノファイバーが広がっていることになり、その表面に担持された微粒子も均一に分散されることになる。また、分散したナノファイバーは繊維同士の絡みや凝着があり、ナノファイバーのネットワーク状の空間が形成されている。このネットワーク状態は長期的に非常に安定であるため、油滴、乳液などの液体超微粒子や比重の大きな貴金属微粒子や紫外線遮蔽剤などの各種配合微粒子を凝集や沈降させることなく長期間安定して保管することが可能となる。

[0063] また、通常の分散剤やpH調整だけでは分散を安定化することが難しい乳液や微粒子配合剤の分散を安定化するために、ナノファイバーを配合することは非常に有効である。本発明のナノファイバー配合溶液、乳液、ゲル状物の場合、それぞれに配合されているナノファイバー濃度は、ゲル状物の場合は30wt%以下であることが好ましく、1wt%を超え、5wt%以下であることがより好ましい。また、配合溶液や乳液の場合には、5wt%以下であることが好ましく、より好ましくは0.0001〜1wt%、さらに好ましくは0.003〜0.3wt%である。表1のごとく、0.01wt%でも、直径が60nm (0.06  $\mu$ m) のナノファイバーの場合、1800万本もの多数の繊維が含有されているので、このような低濃度でも分散性向上や長期保存安定化には有効である。もちろん微粒子の種類、濃度、保存期間、他の配合剤の影響など考慮し、ナノファイバーの含有量を調整することが可能である。

[0064] 本発明で用いられる単繊維数平均直径が1〜500nmのナノファイバーは繊維長が

20mm以下の短繊維であることが好ましい。繊維長が20mmを超えると、ナノファイバー同士が過度に絡み合いやすくなるため、分散性が低下する場合がある。このため、ナノファイバー配合溶液や乳液、ゲル状物中でナノファイバーを良好に分散するためには、ナノファイバーの長さは0.05〜2mmとすることが好ましく、さらにゲル状物に適用する場合にはナノファイバーの長さは0.2〜1mmにすることが好ましく、乳液に適用する場合にはナノファイバーの長さは0.05〜0.8mmにすることが好ましい。特に、粘性が大きな油やゲル状物ではナノファイバーの凝集が起こり易いため、少量ずつ添加することが好ましい。また、ゲル状物の場合にはニーダーや2軸混合機などの剪断力の強い混合機で混合することも好ましい。

[0065] 一方、本発明のナノファイバー合成紙における適切なナノファイバー短繊維の繊維長としては、抄紙性の観点から、0.1〜20mmにすることが好ましく、さらに、0.1〜5mmにすることがより好ましく、0.2〜1mmにすることがさらに好ましい。

[0066] また、本発明のナノファイバーは、繊維長 $L$ (mm)と数平均直径 $D$ (mm)の比( $L/D$ )が100〜50000であることが好ましい。 $L/D$ をこの範囲にすることで、本発明の配合溶液、乳液、ゲル状物中でのナノファイバーの分散性を向上させることができる。また、本発明の合成紙においては、 $L/D$ を上述の範囲にすることで、合成紙中でナノファイバーの単繊維が均一に分散したシートができるだけでなく、ナノファイバーの絡合性や接着性が高まり、合成紙の紙力を向上することができる。配合溶液、乳液、ゲル状物の場合には、 $L/D$ は1000〜20000がより好ましく、500〜2000がさらに好ましい。また、合成紙の場合には $L/D$ は1000〜35000がより好ましく、3000〜20000がさらに好ましい。

[0067] 本発明において、特にナノファイバーを添加した配合溶液は、透明性が良好である。透明性については、後述する実施例中の「P. 透明性」の測定法に従って評価する。例えば実施例6のように、ナノファイバーの繊維長が2mmで、ナノファイバー濃度が0.01wt%のナノファイバー配合溶液の透光率は51%であり、優れた透明性を有している。この場合、ナノファイバーの繊維直径は60nmと光の波長(400〜700nm)より小さいが、繊維長は2mm(2000000nm)と非常に大きい。また、表1に示したように溶液1ml中に存在するナノファイバーの本数が1800万本と非常に多く存在して

いるにもかかわらず透明性は非常に良好である。これは、ナノファイバーが単繊維レベルで均一分散している効果と考えられる。さらに透光性を向上させるためには、溶液に対する繊維濃度を0.0001〜0.01wt%にすることが好ましく、また、繊維長も0.05〜0.8mmと短くすることが好ましく、0.05〜0.2mmとすることがさらに好ましい。ナノファイバーの濃度をあまり低濃度化したり、繊維長を短くしすぎると、ナノファイバーの分散による安定化効果が低下する。また、透光率向上のためには、適切な分散剤を利用することも効果的であり、N6ナノファイバーの配合溶液にアニオン系分散剤を0.1wt%添加すると透光率が63%まで向上した(後述の実施例9)。また、ナノファイバーは、繊維直径が光波長より小さいので直径方向には理論的には透明であるが、繊維長が光波長より非常に長く、繊維の重なり、擬似接着、クラスター、フロック状態などの影響で透明性はかなり阻害され、乱反射も生じやすい。乱反射を防止し、透明性を向上するため、ナノファイバー表面に屈折率を調整するシリコン系、フッ素系、ウレタン系、アクリル酸系ポリマーなどをコートまたは湿潤処理することも好ましい。

[0068] また、ナノファイバーを構成する高分子は、用途や使用目的によって選択されるが、特に化粧品やメディカル用途では、皮膚や人体に刺激を与えないような高分子が好ましく、特にポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、フッ素系高分子、ポリビニルアルコール(PVA)またはそれらの誘導体が好ましい。化粧用には保湿性や保水性を与えるといった観点から、ポリアミド、ポリ乳酸、PVAまたはそれらの誘導体が好ましい。電池セパレーターや工業用フィルターには耐薬品性の良好なポリオレフィン、フッ素系高分子またはそれらの誘導体が好ましく、塗料や壁材、コート剤などの建築用途には、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミドまたはそれらの誘導体が好ましい。また、用途、使用目的によって、2種類以上の高分子を適宜選択することも可能である。

[0069] 次に、ナノファイバーの柔軟性、触感について説明する。

柔軟性は材料のたわみ量によって評価でき、柔らかいもののほどたわみ量は大きく、機械工学便覧(pA4-28、25、機械学会編、1963)の材料の曲げの下記(6)式によって推定される。この式で $v$ はたわみ量であり、直径 $D$ の4乗に反比例し大きくなる( $w$ :



荷重、E:材料の弾性率)。

$$[0070] \quad v = 4 \times w \times l^3 / (3 \times E \times D^4) \quad (6)$$

ナノファイバーの柔軟性を従来繊維と比較すると、その柔らかさは、繊維直径を細くすることによってその4乗に逆比例し柔らかくなる。例えば極細繊維は通常繊維に対し直径が1/10であり、 $v$ は10000倍大きくなるので、極細繊維の柔軟性は通常繊維の10000倍相当に柔らかくなる。ナノファイバーは極細繊維の直径の更に1/10～1/100の細さであり、ナノファイバーの柔らかさは極細繊維の更にその1万から1億倍以上柔らかくなる。例えば、水溶液から取り出した繊維は、実際には繊維が細くなると数が増えるため、繊維同士が絡合したり、ネットワーク状になりやすいので、繊維1本のたわみ量を比較した先程の(6)式のような計算による推定通りにはならないが、直径が1/10になる毎に繊維の柔軟性は非常に向上する。表2に各繊維の柔軟性の指標である剛直性を示したが、これは通常繊維のたわみ量の逆数を1として、それぞれの繊維の剛直性を相対比較したもので、この値が小さいほどたわみが大きい、すなわち柔軟性が高いことを示している。

[0071] 化粧品に繊維を分散し皮膚に塗布した場合、通常繊維では剛直で曲がりにくい  
ため肌を刺激したり、塗布してもざらつき感が大きくなるため全く適していない。極細  
繊維の場合は、柔軟性については通常繊維の場合よりも改善されるが、それでも塗  
布時や塗布後にまだ違和感が強いものであった。この原因は以下のように考えられ  
る。すなわち、皮膚のシワの溝幅は1～数十 $\mu\text{m}$ であり、通常繊維は直径が数  
 $\mu\text{m}$ なので、理論上はシワの中に入り込むことが可能であるが、実際には繊維が凝  
集し大きくなっていたり、繊維の剛性が高いためにうまくシワに沿って変形できないた  
め、繊維が肌の表面に浮いた状態になるためではないか、と推定される。

[0072] 一方、ナノファイバーの繊維直径は0.5 $\mu\text{m}$ (500nm)以下とシワの溝幅より圧倒  
的に細く、しかも繊維の柔軟性も桁違いに優れているため、シワの中に入り込み易い  
。さらに、ナノファイバーは柔軟であるため皮膚への刺激が小さく、なめらかでしっとり  
とした感触の良さを感じると考えられる。また、ナノファイバーは、比表面積が大きく  
保水性や保湿性に優れているため、ナノファイバーに水が含まれるとその効果はさら  
に向上し、肌へのなじみが非常に良好になる。例えば、ナノファイバーが添加された

単純な水(化粧水や乳液)で、顔を洗顔するだけで、肌はつるつるになるが、使用時にほとんど違和感がないものであった(後述の実施例10ー16参照)。しかしながら、直径が数10  $\mu$  mである従来の通常繊維の化粧水では、肌がザラザラした感触で、使用感が非常に悪かった(後述の比較例7、8参照)。また、直径が2  $\mu$  mの従来の極細繊維でも、前記したように繊維が肌に乗っているだけであり、肌触りが悪く、また、柔軟性としてもナノファイバーに比較すれば非常に硬いものであり、違和感をかなり感じた。

[0073] 次に、ナノファイバーの保湿性、保水性について説明する。

[0074] ナノファイバーは、その比表面積が従来の繊維に比較し非常に大きいことから、保湿性、保水性に優れている。保湿性は、一定量の繊維を低湿度に調湿されたボックスにいれ、繊維の重量減少から評価することができるが、重量減少速度(乾燥速度)が大きいほど保湿性が悪いことを示している。実際の測定方法は、後述する実施例の欄の評価方法「M. 保湿指数( $\Delta$ WR10)」で評価する。従来繊維と本発明のナノファイバーを比較した結果、保湿指数は、従来の通常繊維が39%/10min(比較例1)であり、従来の極細繊維が29%/10min(比較例3)に対して、ナノファイバーは、13%/10min(実施例1)と少なかった。このように、ナノファイバーの保湿性は、従来の繊維に対しておよそ2ー3倍以上の保湿性があることがわかった。保水性は、繊維に水を十分含水させた後、軽く絞った時の繊維の含水量であり、絞り方を一定にするため、遠心分離器の脱水条件を一定にする。実際の測定方法は、後述する実施例中の評価方法「N. 保水指数(WI)」で評価する。従来繊維と本発明のナノファイバーを比較した結果、各繊維の保水性は、従来の通常繊維が235%(比較例1)、従来の極細繊維が509%(比較例3)であるのに対し、ナノファイバーは、1608%(実施例1)であり、ナノファイバーは従来の繊維と比較して、保水性も3倍以上と非常に大きいことがわかった。また、保湿持続時間は、最初の保水の量(保水性)とその後の乾燥しにくさ(保湿性)の両方の寄与があるが、ナノファイバーは従来繊維に対して両性能とも優れており、保湿持続時間的にも優位であり、化粧品の直接的な保湿的效果だけでなく、水分の代わりに用いられる他の保湿成分や溶媒成分、芳香成分などの乾燥防止、徐放効果にも効果がある。さらに、保湿や保水の効果を向上させるために

は、溶液中の繊維の濃度をやや多めにし、0.01〜1wt%とすることが好ましい。また、繊維直径も120nm以下が好ましく、80nm以下がさらに好ましい。また、他の天然の保湿や保水剤や、有機あるいは無機の保湿や保水剤との併用も好ましい。

[0075] 以上の他、ナノファイバーを利用した保湿剤、保水剤の応用として、ナノファイバーを配合したゲル状物による美容用のパックがある。これは、ナノファイバーを主体に他の化粧配合剤を配合してゲル状物とし、それをパック基材に担持させる方法と、通常の化粧用パック基材そのものにナノファイバーを混合してパックとする方法が挙げられる。保湿や保水の目的でナノファイバーを利用しているが、ナノファイバーが繊維形状であるため、単に保湿、保水が良好だけでなく、肌への密着性も良好で、繊維が肌の細かいシワまで違和感なく入り込むため、パック用の有効成分を効果的に肌に浸透させる効果がある。また、乳液や化粧品などの有効成分、例えば保湿剤、美白剤、老化防止剤、芳香剤などの成分を配合すれば、これらの成分の保持性も良好であり、パックの使用効果が増大する。

[0076] 以上のごとく、本発明のナノファイバーを分散させた配合溶液、乳液、ゲル状物について、化粧品への利用を中心に説明してきたが、繊維の分散性、均一性、保存状態での安定性は、単に、化粧品だけにとどまらず、軟膏や湿布液、細胞用基材、蛋白吸着材などの医療分野や電池用の電解質材やその担持体や燃料電池の触媒担持体、ケミカルフィルター用の触媒担持体用材料や有害ガスの吸着材などの電子基材や電子関連装置分野、各種フィラーや顔料を添加する塗料、接着剤や壁材用コート材などの建築資材分野、浄化用フィルターや浄化フィルター用の活性炭や酸化チタンなどの微粒子担持体など工業資材分野、その他絵画用絵の具などに用いることも可能である。

[0077] 次に、本発明の配合溶液、乳液、ゲル状物ならびに合成紙に用いるナノファイバーの製造方法について説明する。

[0078] 最初に、ナノファイバーを作製する原料となる「高分子アロイ繊維」の製造方法について説明する。高分子アロイ繊維の製造方法は、例えば、以下のような方法を採用することができる。

[0079] すなわち、溶剤や薬液に対する溶解性の異なる2種類以上の高分子を混練して高

分子アロイチップを作製し、これを紡糸装置(図1参照)のホッパー1に投入し、熔融部2で高分子アロイ溶融体とし、加熱保温用スピンドル3中の紡糸パック4に配した口金孔5から吐出紡糸した後、チムニー6で冷却固化し糸条7を形成し、集束給油ガイド8、第1引取ローラ9、第2引取ローラ10を経て巻取機11で繊維を巻取る。そして、これを必要に応じて延伸・熱処理を施し、高分子アロイ繊維を得る。さらに、これを溶剤や薬液で処理して海成分を脱海し、本発明で用いるナノファイバーを得る。ここで、高分子アロイ繊維中で後にナノファイバーとなる溶剤や薬液に難溶解性の高分子を島成分とし、易溶解性の高分子を海成分とし、この島成分のサイズを制御することによって、ナノファイバーの単繊維数平均直径とバラツキを設計することができる。

[0080] ここで、島成分のサイズは、高分子アロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡(TEM)あるいは走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、直径換算で評価したものである。高分子アロイ繊維中の島成分の単繊維数平均直径の評価方法は、後述する実施例中の測定法のF項、G項に示した。ナノファイバー前駆体である高分子アロイ繊維中の島成分サイズによりナノファイバーの直径がほぼ決定されるため、島成分サイズの分布はナノファイバーの直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化する高分子の混練が非常に重要であり、本発明では混練押出機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド(例えば特開平6-272114号公報)では混練が不足するため、数十nmサイズで島成分を分散するのは困難である。

[0081] 具体的に混練を行う際の見安としては、組み合わせる高分子にもよるが、混練押出機を用いる場合は、2軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は100万以上とすることが好ましい。また、島成分を数十nmサイズで超微分散させるには、高分子の組み合わせも重要である。

[0082] 島成分ドメイン(ナノファイバー断面)を円形に近づけるためには、島成分高分子と海高分子は非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶高分子の組み合わせでは島成分高分子が十分に超微分散化し難い。このため、組み合わせる高分子の相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラ

メーター (SP値) である。ここで、SP値とは (蒸発エネルギー / モル容積) $^{1/2}$  で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、SP値が近いもの同士では相溶性が良い高分子アロイが得られる可能性がある。SP値は種々の高分子で知られているが、例えば「プラスチック・データブック」(旭化成アミダス株式会社プラスチック編集部編、1999年12月1日株式会社工業調査会発行)の189ページ等に記載されている。

[0083] 2つの高分子のSP値の差が $1\sim 9\text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$  であると、非相溶化による島成分ドメインの円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えば、N6とPETはSP値の差が $6\text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$  程度であり好ましい例であるが、N6とPEはSP値の差が $11\text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$  程度であり好ましくない例として挙げられる。

[0084] また、高分子同士の融点差が $20^{\circ}\text{C}$  以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中での融解状況に差を生じにくいため、効率よく混練できるので好ましい。ここで、非晶性高分子の場合は融点が存在しないため、ビカット軟化温度あるいは熱変形温度あるいはガラス転移温度でこれに代える。

[0085] さらに、熔融粘度も重要であり、島を形成する高分子の方を低く設定すると剪断力による島高分子の変形が起こりやすいため、島高分子の微分散が進みやすくナノファイバー化の観点から好ましい。ただし、島高分子を過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島高分子粘度は海高分子の粘度の $1/10$  以上とすることが好ましい。また、海高分子の熔融粘度は紡糸性に大きな影響を与える場合があり、海高分子として $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下の低粘度高分子を用いると島高分子を分散させやすく好ましい。また、これにより紡糸性を著しく向上できるのである。ここでいう熔融粘度は、紡糸の際の口金温度で剪断速度 $1216\text{ sec}^{-1}$  での値である。

[0086] また、曳糸性や紡糸安定性を高めるために、口金温度は海高分子の融点から $25^{\circ}\text{C}$  以上、口金から冷却開始までの距離を $1\sim 15\text{ cm}$  とし、糸の冷却を行うことが好ましい。

[0087] 紡糸速度は紡糸過程でのドラフトを高くする観点から高速紡糸ほど好ましく、 $100$  以上のドラフトが、ナノファイバー直径を小さくする観点から好ましい。また、紡糸された高分子アロイ繊維には延伸・熱処理を施すことが好ましいが、延伸の際の予熱温

度は島高分子のガラス転移温度( $T_g$ )以上の温度が、糸斑を小さくする点で好ましい。  
。

- [0088] 本製造方法は、以上のような高分子の組み合わせ、紡糸・延伸条件の最適化を行うことで、島高分子が数十nmに超微分散化し、しかも糸斑の小さな高分子アロイ繊維を得ることを可能にするものであり、ある断面だけでなく長手方向のどの断面をとっても島高分子直径バラツキの小さな「高分子アロイ繊維」とすることができるのである。
- [0089] 以上の方法によって紡糸される「高分子アロイ繊維」は、単繊維繊度は1〜15dtex（直径10〜40  $\mu$ m）であり、さらにフィラメントを集めた集束糸（5000dtex以下）として得られる。また、島成分直径にもよるが、「高分子アロイ繊維」の単糸中にはナノファイバーの前駆体である島高分子が数千〜数百万個（数wt%〜80wt%）海高分子に分散している（図2参照）。
- [0090] 次に、この「高分子アロイ繊維」からナノファイバーを作製する方法について説明する。
- [0091] 本発明に用いるナノファイバーは、ナノファイバーの均一分散性や長期保存安定性を向上させるために短繊維であることが好ましく、「高分子アロイ繊維」の海成分を除去し、短繊維にカットすることが好ましい。更に、そのカットされた繊維を叩解することが好ましい。
- [0092] ナノファイバー短繊維は、「高分子アロイ繊維」の集束糸の状態で脱海してナノファイバー束を得て、その後カットするか（先脱海法）、「高分子アロイ繊維」の集束糸をカットしてから脱海するか（後脱海法）、どちらかの方法で得ることができる。さらに、得られた短繊維を叩解機によって、ナノファイバーをバラバラになるまで叩解することが好ましい。
- [0093] 先脱海法の場合、初めに通常「高分子アロイ繊維」集束糸（5000dtex以下）のカセの状態や更に集束したトウ（5000を超えて一数百万dtex）の状態、海成分を溶解可能な溶剤（抽出液）や薬液で除去し、水洗、乾燥した後、ギロチンカッターやスライスマシンで適切な繊維長にカットする。後脱海法の場合、初めに「高分子アロイ繊維」集束糸のカセの状態や更に集束したトウの状態、ギロチンカッターやスライスマシンで適切な繊維長にカットした後、海成分を溶解可能な溶剤や薬液で除去し、水

洗、乾燥した後には得られる。適切なナノファイバー短繊維の繊維長としては、配合溶液や乳液あるいはゲル状物の場合、0.05〜5mmにすることが好ましく、さらに0.2〜1mmにすることが好ましい。また、合成紙の場合には短繊維の繊維長は0.1〜20mmにすることが好ましく、さらに0.2〜1mmにすることが好ましい。ナノファイバーの繊維長は長すぎると分散しにくく、短くしすぎると粉末状になり凝集し易くなる。

[0094] 「高分子アロイ繊維」から、海成分を除去する際に用いる溶剤や薬液としては、海成分の高分子の特性に応じて、苛性ソーダや苛性カリなどのアルカリやギ酸などの酸、またトリクレン、リモネン、キシレンなどの有機溶剤などが挙げられる。「高分子アロイ繊維」の集束糸やトウを脱海する場合、これらをカセの状態やカセ棒に巻いた状態で脱海することができる。ただし、カセ状態の「高分子アロイ繊維」の海成分を溶剤や薬液で脱海する場合、「高分子アロイ繊維」の海成分の脱海量は、通常20〜80wt%と非常に多いため、脱海するに従ってカセの直径方向に体積が収縮し、カセ内の「高分子アロイ繊維」間同士が密着し、溶剤や薬液などが繊維間に浸透できなくなったり、カセ表面が一旦溶解されて再析出した高分子で覆われたりして、海成分の高分子の除去が徐々に困難になり、ひどい場合には団子状になり、「高分子アロイ繊維」の脱海を進めることが非常に困難となる場合がある。この改善には、単なるカセ状態でなく、カセ棒に巻くことによってカセの収縮を防止し、「高分子アロイ繊維」間の密着を抑制できるので、常に溶媒が「高分子アロイ繊維」間を流れ易くなるため好ましい。この方法によって、「高分子アロイ繊維」の集束糸だけでなく、トウの状態でも脱海が可能になる。脱海をさらに効率的に行うには、トウの総繊度を五十万dtex以下にすることが好ましく、十万dtex以下にすることがさらに好ましい。一方、「高分子アロイ繊維」の総繊度は大きい方が脱海の生産性は向上するため、脱海前の「高分子アロイ繊維」は総繊度を1万dtex以上とすることが好ましい。

[0095] また、脱海にはアルカリなどの薬液によって海成分の高分子を分解することによっても除去できる。この場合には、カセ状態でも比較的容易に海成分を除去できる。これは、海成分の高分子が加水分解などによって、低分子量体あるいはモノマーになることによって、容易に溶解除去できるためである。また、分解によって海成分が除去されると繊維間に間隙ができ、更にアルカリなどの薬液がナノファイバーの前駆体で

ある「高分子アロイ繊維」の内部まで浸透するため、脱海が進むに従って、脱海速度は加速し、有機溶剤などによる海成分の溶解除去とは異なり、カセの状態でも十分脱海が可能になる。

[0096] 以上のような、ナノファイバー形成性繊維である「高分子アロイ繊維」よりなるトウやカセ、すなわちこのような繊維束を溶剤または薬液で処理して得られたナノファイバー束は、全繊維に対するナノファイバーの面積比率は、95〜100%であることが好ましい。これは脱海後のナノファイバー束中に、脱海されていない部分がほとんどないことを意味しており、これにより粗大繊維の混入を最小限とすることができ、これを後に抄紙することで品位の高いナノファイバー合成紙を得ることができる。

[0097] 本発明では、「高分子アロイ繊維」、すなわちナノファイバー形成性繊維よりなる繊維束を、繊維束の繊維密度が $0.01 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ にした状態で溶剤または薬液で脱海処理することが好ましい。溶剤または薬液で脱海処理する際に、繊維束の繊維密度が $0.01 \text{ g/cm}^3$ よりも小さいと、処理される繊維束の形状が不安定になり、ナノファイバー化が均一に行われなくなる場合がある。一方、繊維束の繊維密度が $0.5 \text{ g/cm}^3$ を超えると、繊維束内への溶剤または薬液の浸透が悪くなり、ナノファイバー化が不完全となり、ナノファイバー束におけるナノファイバーの含有率が低下する場合がある。溶剤あるいは薬液で脱海処理する際の繊維束の繊維密度は、より好ましくは $0.01 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.03 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ である。

[0098] アルカリなどの薬液によって海成分を分解除去する場合、「高分子アロイ繊維」の海成分をアルカリで分解されやすい高分子にすることが好ましく、海成分をPLA系やPVA系高分子にすることが好ましい。後述する実施例38に示したように、海成分を、実施例29の共重合PETから実施例38のPLAに変更したことによって、水酸化ナトリウムの濃度を10wt%から1wt%に非常に低濃度化することができる。このようなアルカリによる脱海作業は、高温かつ高濃度のアルカリで処理する場合、非常に危険なため作業効率が悪く、装置的に漏れや腐食の関係から非常に限定された装置しか使用ができなかった。また、脱海後に処理液に残存するアルカリを廃液処理する際に、アルカリが高濃度であるため、中和するにも中和発熱をさけるための大きな中間浴槽で徐々に薄めながら中和する必要があった。アルカリ脱海時の処理液中のアル



カリ濃度を低濃度化することによって、このような危険な作業を回避でき、かつ効率的に脱海ができるようになり、廃液処理工程への負荷も軽減することができる。

[0099] 次に、後脱海法について、その具体的な方法について説明する。

[0100] 「高分子アロイ繊維」をカットして得られた短繊維の脱海は、短繊維を有機溶剤もしくはアルカリや酸などの薬液中に入れ、攪拌機で攪拌しながら海成分を溶解または分解して除去する。このような脱海は通常バッチ処理で行い、処理工程を数段階に分けて行うことが好ましい。海成分をトリクレンなどの有機溶剤で効率的に溶解除去する場合、1段階目の海成分を溶解する際に、溶剤中に溶解している海成分の高分子の濃度を6wt%以下にすることが好ましく、3wt%以下にすることが更に好ましい。2段階目以降の脱海の際には、溶剤中に溶解している高分子の濃度を徐々に少なくしていき、その濃度を0.1wt%以下にすることが好ましく、0.01wt%以下にすることがさらに好ましい。また、薬液による加水分解などによって海成分を効率的に分解除去する場合には、薬液中に分解されて低分子量化あるいはモノマー化した状態で溶解している海成分の濃度を10wt%以下にすることが好ましく、5wt%以下にすることが更に好ましい。2段階目以降の脱海の際には、薬液中に低分子量化あるいはモノマー化した状態で溶解している海成分の濃度を徐々に少なくし、その濃度を0.1wt%以下にすることが好ましく、0.01wt%以下にすることがさらに好ましい。「高分子アロイ繊維」をカットして得られた短繊維は、上述のように各溶剤や薬液で処理された後に、適切なステンレス金網フィルターなどで濾過してナノファイバーを回収した後、ナノファイバーに付着した溶剤や薬液を良く洗浄除去した後乾燥する。

[0101] 「高分子アロイ繊維」の集束糸、トウ、カット繊維のいずれの脱海方法であっても、効率的な脱海を行うためには、2段階目以降の脱海に用いる有機溶媒などの溶剤、アルカリや酸などの薬液は新しいものを使用し、脱海処理する温度をなるべく高温にし、さらに溶剤や薬液を常に攪拌して循環することが好ましい。また、脱海に用いる溶剤や薬液に対する繊維量比をなるべく小さくし、脱海処理終了後の溶剤あるいは薬液中の海成分の濃度を小さくするが好ましい。

[0102] 1段階目以降の脱海処理の各工程間で、溶剤あるいは薬液を含んだ集束糸、トウ、カット繊維は、遠心分離器で、ある程度溶剤あるいは薬液を除去することが好ましい。

が、繊維重量に対する溶剤あるいは薬液量を200wt%以下とすると、次工程での取り扱い性が向上し、好ましい。また、繊維重量に対する溶剤あるいは薬液量を50wt%以上にすると、繊維間の溶剤あるいは薬液がスパーサーの役割を果たし、繊維の過度の密着を抑制できるため、次工程での溶剤あるいは薬液の浸透性が良く、脱海効率が向上し、好ましい。さらに、脱海効率を向上するには、脱海処理を複数回行う場合、各段階の処理後に洗浄を行い、繊維に付着した海成分を除去し、その後の溶剤や薬液に混入する海成分量を少なくすることが好ましい。溶剤や薬液による脱海が終了したら、繊維に付着する海成分が好ましくは0.1wt%、更に好ましくは0.01wt%以下になるまで洗浄することで、海成分の残査を抑制することができる。

[0103] また、先脱海法でナノファイバー束を得た場合、得られたナノファイバー集束糸やトウは、ギロチンカッターやスライスマシンで、ナノファイバーの用途や目的に応じて適切な繊維長にカットすることができるが、このような集束糸やトウは、カットされる前の水分率が20〜100wt%であることが好ましい。脱海後のナノファイバー集束糸やトウは、水分をある程度含んでいたほうが集束性が良好なので取り扱い性が良く、さらにカットする際の精度も向上するため、カット長の均一性が向上する。また、カット時の発熱による短繊維同士の融着なども抑制されるため、カット用刃への短繊維の付着が少なくなり、カット時の生産効率も向上する。さらに、集束糸、トウへ油剤を0.01〜1wt% (油剤純分100%として) 付与することも好ましい。このようにして得られたナノファイバー短繊維は、ナノファイバーの直径にもよるがナノファイバーが数千から数100万本集合した繊維である。

[0104] 次に、ナノファイバー短繊維を叩解機によって叩解する。叩解によって、ナノファイバー短繊維を、ナノファイバー1本1本にバラバラにすることができる。

[0105] 叩解機としては、生産レベルではナイアガラビータ、リファイナー、ミルなどが挙げられ、実験的には、家庭用ミキサーやカッター、ラボ用粉碎器、バイオミキサー、ロールミル、乳鉢、PFI叩解機などが挙げられる。。

[0106] ナノファイバー短繊維集合体の繊維断面の透過型電子顕微鏡(TEM)あるいは走査型電子顕微鏡(SEM)写真では、ナノファイバーは1本1本離れて観察され、表面に存在するナノファイバーが少量ナノファイバー短繊維表面から遊離することがみら

れるが、短繊維中のナノファイバーの大半は集合体として存在しているため、この集合体を軽くしごいたり、ナノファイバー短繊維を水中に置いて攪拌しただけでは、ナノファイバーを単繊維レベルまでバラバラにすることは困難である。これは、ナノファイバーの繊維直径が非常に細く、比表面積が従来の極細繊維に比べ格段に増加しているため、微粒子粉末の場合と同様に、繊維間に働く水素結合力や分子間力などの相互作用がかなり強く、凝集力が大きいためだと考えられる。

[0107] このため、ナノファイバー短繊維は、上述のような叩解機によってバラバラにすることが好ましい。但し、叩解機の中でも、カッターや粉砕的な羽根を有する装置は繊維を損傷し易く、繊維をバラバラにする効果と同時に繊維を切断して繊維長をどんどん短くする欠点がある。ナノファイバーは繊維間の凝集力が強いのに反して、繊維が細いので、カッターや粉砕的な羽根を有する装置では繊維の損傷が大きく、ひどい場合には粉状に粉砕されるおそれもある。このため、繊維を叩くとしても、粉砕やカットする力よりもむしろ、もみほぐしたり、剪断力をかけて繊維間の凝集を解くことが好ましい。特に、PFI叩解機は内羽根と外容器の周速度差による剪断力によって叩解するため、ナノファイバーが1本1本にほぐされるまでの損傷が非常に少なく好ましい。また、他の叩解装置を使用する場合でも、叩解速度や叩解時の圧力を低減し、ナノファイバーに対する打撃力を緩和して繊維への損傷を少なくするためには、叩解速度や叩解時の圧力を低減し、ソフトな条件で加工することが好ましい。家庭用やラボ用のミキサーでも低回転数などのソフトな条件で長時間叩解すれば、効率は劣るものの品質的には前述の叩解機と同様にナノファイバー1本1本にまで叩解することができる。

[0108] 叩解は、1次叩解と2次叩解に分けて行うことが好ましい。1次叩解では、ナノファイバー集合体を剪断力で軽くもみほぐして、ナノファイバーの集合数をある程度小さくしておくことが好ましい。1次叩解によって、繊維の叩解度の程度を表す濾水度が500以下になるまで行なうことが好ましく、350以下になるまでおこなうことがより好ましく、また5以上とすることが好ましい。ここでいう濾水度とは、後述する実施例の「L. ナノファイバーの濾水度試験方法」に示したJIS P 8121「パルプのろ水度試験方法」に記載されているカナダ標準ろ水度試験方法に従って測定した値のことである。ナノファ

イバーの濾水度を測定する場合、叩解されて水中に小さく分散したナノファイバーが濾水度試験機の容器内のフィルターを目詰まりさせる場合もあるが、このことも含めた上での濾水度の値で評価する。ナイアガラビーターやリファイナーで1次叩解する場合、一般的にナノファイバー短繊維を水中に分散して行なうが、この分散液全体に対するナノファイバーの濃度は、5wt%以下とすると叩解が均一に行なわれるため、好ましい。より好ましくは1wt%以下である。また、ナノファイバーの濃度を0.1wt%以上とすると、叩解の効率が向上するので好ましい。1次叩解は、ナイアガラビーターやリファイナーなどの叩解機の設定クリアランスを0.5〜2mmと大きめにすると、叩解装置にかかる圧力による負荷や、叩解処理の時間も低減できるので好ましい。また、ラボ用粉碎器、ミキサー、カッタでも条件をソフトにすることによって可能である。叩解されたナノファイバーは、適切な金網フィルターなどで濾過捕集し、脱水機で水分率が50〜200%になるように脱水して保管すると、叩解後のナノファイバーの容量を小さくでき、保存場所の確保や次工程での取扱いが容易となることから好ましい。

- [0109] さらに本発明でいう2次叩解とは、1次叩解されたナノファイバーをさらに精密に叩解することである。この時使用する装置としてはナイアガラビーターやリファイナー、PFI叩解機などが挙げられるが、それぞれの叩解機の設定クリアランスを0.1〜1.0mmにすることが好ましく、0.1〜0.5mmにすることがさらに好ましく、加圧も小さくしてソフトな条件で加工することが好ましい。リファイナーを使用する場合、装置に内蔵された加工刃の形状を適宜変更できるが、繊維を切断するよりも、むしろもみ効果や剪断効果のある形状のものを選択することが好ましい。特に、ナノファイバーの2次叩解を実験的に行うにはPFI叩解機を使用することが最適である。PFI叩解機は内羽根と外容器の周速度差による剪断力によって叩解するため、ナノファイバーが1本1本に叩解されるまでの繊維の損傷が非常に少なくより好ましい。また、叩解する時のナノファイバーの繊維濃度を5〜20wt%と高くして処理することが可能であり、叩解機の内羽部分が常時繊維に均一にあたるので、叩解に従ってナノファイバー集合体が細くなり、繊維の強力が低下したとしても、繊維がさらに繊維長方向に切断したり粉末化したりせずに均一な叩解が可能となる。このように、2次叩解によって得られたナノファイバー分散体の濾水度は350以下であることが好ましく、200以下であることがより好ま

しく、100以下であることがさらに好ましく、また、5以上が好ましい。

- [0110] 濾水度が350を超えると叩解度が小さく、十分叩解されていない繊維が残ることになり、ナノファイバーの叩解が不十分であるため、合成紙としたときにナノファイバーの分散が不均一となる場合がある。ナイアガラビータやリファイナー、家庭用やラボ用のミキサー、カッター類で2次叩解を行なう際には、水中のナノファイバー濃度が低濃度の状態で加工するため、叩解に従って細くなって浮遊するナノファイバーにも局所的に回転刃が繰返し当たり、繊維の切断や破碎効果が大きく、繊維長方向に切断したり粉末化し易いため、刃の形状、回転スピード、加圧条件などの叩解条件をマイルドにして叩解することが好ましい。
- [0111] このようにして叩解されたナノファイバーは再凝集を防ぐために、水中や溶媒中で叩解した後に、フィルターで濾過捕集して脱水機で水分あるいは溶媒の含有率が50〜200wt%になるように脱水(脱溶媒)して保管することが好ましい。どうしても乾燥して保存する必要がある場合には、凍結乾燥を行ったり、60℃以下の低温で真空乾燥することが好ましい。
- [0112] 上記したナノファイバーの叩解は、水中で行ったが、特別な溶媒中で叩解することが必要な場合には、溶媒中で叩解することが好ましい。
- [0113] 従来のセルロースや合成繊維の叩解では、水中で繊維を叩解後乾燥し、乾燥した繊維を目的とする乳液や溶媒中で攪拌機で分散する方法がとられており、このような従来の通常繊維や極細繊維ではこの方法でも繊維を溶媒あるいは水中に再分散することが可能であった。しかし、ナノファイバーの場合、表1に示したとおり、繊維の比表面積が非常に大きいため、叩解によって折角水中にバラバラに分散した繊維が、乾燥時に再凝集し、それを通常の攪拌機で分散しても均一な分散は困難であった。このため、直接目的とする水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種の中で直接叩解することが好ましい。溶媒としては、有機溶剤と水との混合溶液が好ましい場合もある。一般的な叩解機は、水中で叩解するのが通常であり、有機溶媒対応になっていないので、防爆型にしたり、蒸発した溶媒を回収する作業環境対策や、溶媒によっては作業時のマスク着用などの安全対策が必要になる。粘性が高い洗顔用ゲル、整髪用ゲル、湿布用ゲル、軟膏などのゲル状物や粘度の高いクリー

ムや乳液などにナノファイバーを配合する場合には、攪拌機でなくニーダや混練機を使用することが好ましい。

[0114] 有機溶媒中で直接叩解するには、特殊な防爆型の叩解機や安全対策が必要になるので高額の設定投資が必要になる場合がある。この問題を回避するために、水中で叩解したナノファイバーに含まれる水と有機溶媒を置換する方法について以下に説明する。

[0115] 前述のように水中で叩解されたナノファイバー短繊維は、まず脱水機でナノファイバーの繊維重量に対する水分比率を0.3〜300倍にすることが好ましく、2〜100倍にすることが更に好ましい。これにより、ナノファイバーの再凝集を抑制することができる。ナノファイバーは、比表面積が大きいため保水性が高く、ナノファイバーに対する水分比率が10倍程度と非常に高い場合であっても、繊維間に水を多く保持できるため、水が滴り落ちることはあまり無く、繊維重量に対して従来の繊維よりもはるかに多くの水を含有させることができる。ナノファイバーの良好な分散状態を得るにはナノファイバーの繊維重量に対する水分比率を5〜30倍にすることが好ましい。ただし、水分比率が大きすぎると溶媒置換の効率が低下する。

[0116] 次に、脱水したナノファイバーを任意の容器に入れ、置換したい溶媒を投入する。第1回目に投入する溶媒は、ナノファイバーが持つ水分量の2〜50倍にすることが好ましく、5〜20倍にすることが更に好ましい。溶媒の種類は、ナノファイバーの高分子の種類や用途、また目的によって異なるが、水と置換することから、水と馴染みの良い親水性の溶媒であることが好ましく、アルコール系、エーテル系、エステル系、ケトン系、DMF系などの溶媒が好ましい。

[0117] 溶媒投入後、ナノファイバーに含有されていた水や投入した溶媒は、容器内で攪拌機によって5〜60分間攪拌される。攪拌後、ナノファイバーと溶液は例えば金網のフィルターなどで残存溶液を分離するが、分散性を保持するにはナノファイバーに含有される残存溶液量をナノファイバーの繊維重量に対して1倍以上で分離することが好ましい。

[0118] 溶媒置換を行う回数は、2回以上であることが好ましく、更に5回以上行うことが好ましい。作業としては溶媒の投入と溶媒と水の混合溶媒からナノファイバーを分離する

操作を数回繰り返すことによって達成できる。この方法は、溶媒中でナノファイバーの分散性を良好に保持できるが、水がやや残存する問題がある。

[0119] 上記の方法において、脱水時の水分比率を10～50wt%まで遠心分離して濃縮する方法でも溶媒置換を繰り返せば残存する水をかなり低減可能であるが、後にナノファイバーを溶媒中へ分散した時の分散性が低下する場合がある。また、ソックスレー法による溶媒置換も可能であるが、やはりナノファイバーの分散性が低下する場合がある。

[0120] 次に、ナノファイバー配合溶液の調整方法について説明する。

[0121] 叩解したナノファイバーと溶媒を攪拌機に入れ所定の濃度に分散する。作製するナノファイバーの単繊維直径にもよるが、ナノファイバーの配合溶液全体に対する濃度は、5wt%以下であることが好ましく、0.0001～1wt%であることがより好ましく、0.01～1wt%であることがさらに好ましい。また、ナノファイバーは凝集し易いので、再凝集を防止するため、なるべく低濃度で分散調整することが好ましい。更に、ナノファイバーの分散性を向上するため、分散剤を添加することが好ましい。水系で用いる分散剤としては、ポリカルボン酸塩などのアニオン系、第4級アンモニウム塩などのカチオン系、ポリオキシエチレンエーテルやポリオキシエチレンエステルなどのノニオン系の物から選択することが好ましい。

適切な分散剤を選定するには、例えばナノファイバー間の電荷の反発により分散させる場合、その表面電位(ゼータ電位)に応じて分散剤の種類を選定する。pH=7において、ゼータ電位が-5～+5mVの範囲内のナノファイバーの場合にはノニオン系分散剤を添加することが好ましく、ゼータ電位が-100mV以上、-5mV未満の場合にはアニオン分散剤を添加することが好ましく、ゼータ電位が+5mVを超え、100mV以下である場合にはカチオン系分散剤を添加することが好ましい。例えば、N6ナノファイバーではレーザードプラー電気泳動法で測定したゼータ電位(pH=7付近)が-14mVと表面が負に帯電しているため、この電位の絶対値を大きくするために、アニオン系分散剤を使用するとゼータ電位が-50mVとなるため、分散性が向上する。また、立体反発により分散させる場合、分子量が大きくなりすぎると、分散剤というよりもむしろ凝集剤としての効果が大きくなるため、分散剤の分子量を制御することが好

ましく、分散剤の分子量としては1000～50000であることが好ましく、5000～15000であることがさらに好ましい。

[0122] ただし、同じ化学組成の分散剤であってもその分子量やナノファイバーを構成する高分子の種類、繊維の濃度、また他の配合剤の影響も受けるので、ナノファイバーの種類用途や目的に応じて適切な分散剤を選択し、溶液を調整することが好ましい。分散剤の濃度は、配合溶液全体に対し0.00001～20wt%であることが好ましく、より好ましくは0.0001～5wt%、さらに好ましくは0.01～1wt%であり、これにより十分な分散効果が得られる。また、このようなナノファイバーを配合した配合溶液の場合、ナノファイバーの繊維長は、0.05～5mmにすることが好ましく、0.2～1mmにすることがさらに好ましい。また、溶媒が油性溶媒や有機溶媒などの疎水性を示す場合には、アクリルアミド系、シリコーン系、フッ素系分散剤を使用することが好ましい。

[0123] 次に、ナノファイバー乳液の調製方法について説明する。

[0124] 乳液の場合、大きく分類すると乳液のタイプでO/W型(オイルが水中に分散する型)とW/O型(水が油中に分散する型)の2種類のタイプがある。また、ナノファイバーを構成する高分子の種類によって、ナノファイバーがW(水)中に分散し易い場合とO(油)中に分散し易い場合がある。ナノファイバーの高分子の種類、乳液中のW(水)とO(油)の種類、それぞれの混合比率、分散剤の種類や混合比率、添加溶媒の種類、温度などとともに、用途や使用目的に応じて乳液のタイプを選択することが好ましい。また、多種の成分を配合する場合、ナノファイバーと配合剤のなじみやナノファイバーの分散性に考慮して、乳液中の各成分の配合比率の設計を行うことが好ましい。

[0125] どの乳液タイプであっても、ナノファイバーの濃度は5wt%以下とすることが好ましく、0.0001～1wt%とすることがナノファイバーの均一分散性の観点からより好ましいが、乳液自身の安定性を確保するため、ナノファイバーの添加濃度はより低濃度である0.001～0.5wt%とすることがさらに好ましい。また、ナノファイバーの種類、その用途や目的に応じて適切な分散剤を選択し、乳液を調整することが好ましい。適切な分散剤を選定する方法は前述の通りである。分散剤の濃度は、乳液全体に対し0.00001～20wt%であることが好ましく、より好ましくは0.0001～5wt%、さらに好



ましくは0.01～1wt%であり、これにより十分な分散効果が得られる。さらに、ナノファイバーの繊維直径はナノレベルで非常に小さいが、繊維長は直径と比べると大きいので、いわゆるナノ微粒子に比べ分散し難い。このため、乳液用のナノファイバーの繊維長は、0.05～2.0mmにすることが好ましく、0.05～0.8mmにすることがさらに好ましい。なお、ナノファイバーを油剤などの表面処理剤（例えばシリコーン系油剤）で処理し、乳化剤に添加すれば、ナノファイバー単独でも分散し、乳液とできる場合がある。

[0126] 次に、ナノファイバーゲル状物について説明するが、併せて ナノファイバーゲル構造物について説明する。

[0127] ナノファイバーは、それを構成する高分子の種類によるが、水（又は他の溶媒）に対して繊維濃度を5～60wt%にすると「ゲル構造物」になり、これは特異的な現象である。ここでいうゲル構造物とは、ナノファイバーと水（又は他の溶媒）とからなり、ナノファイバーの含有量が比較的高濃度であり、繊維が5～60wt%の状態のものを指す。これは、水溶液でもなく、また、固形物でもないような状態のものである。また、ナノファイバーを構成する高分子間には架橋構造がないため、以下「ゲル構造物」という。通常繊維や極細繊維では、この濃度では低粘度の水溶液（又は溶液）状態であるが、ナノファイバーの場合には、繊維の比表面積が大きく、繊維間の水和効果が非常に大きい（表1参照）ため、このような特異な現象が発現するものと考えられる。ゲル構造物を作製するために、ナノファイバーを叩解する際には、その濃度を10～30wt%と高濃度の範囲にすることが可能である。

[0128] また、本発明において、「ゲル状物」とは、ナノファイバーに溶媒あるいはゲルを配合し、必要に応じてある材料を配合することでゲル状になるもののことであり、ある材料としては、PVAゲル、アクリルアミドゲルなどの高分子ゲルや多糖類などの天然材料ゲルなどのことである。また、前述のナノファイバーの「ゲル構造物」も架橋構造はないものの、擬似的なゲル状態となっていることから、本発明の「ゲル状物」に含める。高濃度にナノファイバーを配合するゲル状物は、ナノファイバーの叩解時の濃度を10～30wt%として作製することができる。また、高濃度のナノファイバーゲル状物とする場合、アクリルアミド系、シリコーン系、フッ素系などの分散剤を添加することによ

って、分散の均一性を向上させることができる。適切な分散剤を選定する方法は前述の通りであり、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の分散剤も好適に用いることができる。また、分散剤の濃度は、ゲル状物全体に対し0.00001〜20wt%であることが好ましく、より好ましくは0.0001〜5wt%、さらに好ましくは0.01〜1wt%であり、これにより十分な分散効果が得られる。

[0129] 低濃度にナノファイバーを配合したゲル状物を作製する場合、ナノファイバー配合溶液と同様に、例えば0.01〜1wt%のナノファイバー配合溶液に天然ゲルや合成ゲルを添加し、ゲル状物を作製することができる。天然ゲルや合成ゲルとしては、コラーゲン、ゼラチン、キトサンなどの蛋白ゲル、アガロース、アルギン酸、ペクチン、多糖ゲルなどの天然ゲルやセルロースなどのゲルがあり、また、PVA系ゲル、架橋ビニール系ポリマー、アクリルアミド系ゲル、アクリル酸とアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩ゲル、シリコーン系ゲル、フッ素系ゲル、ウレタン系ゲル、放射線架橋型ポリマーゲルなどの合成高分子ゲルなどを挙げることができる。このようなナノファイバーを配合したゲル状物の場合、ナノファイバーの繊維長は、0.05〜2mmとすることが好ましく、0.2〜1mmにすることがさらに好ましい。

[0130] 以下、ナノファイバー合成紙について説明する。

[0131] 従来の合成紙に含まれる極細繊維の繊維直径は通常1 $\mu$ m以上であり、1 $\mu$ m以下の繊維が含まれていても全体としてみた場合には繊維直径のバラツキが大きく、繊維自体に絡合性がないため、安定した抄紙が困難であった。また、抄紙を可能にするために、太い繊維直径のPVA繊維バインダーやパルプ性のバインダーなどを併用すると、本来目的としている合成繊維を100%使用した合成紙が得られず、特に、バイオや電池用セパレータなどの他の不純物を嫌う分野や医療分野での手術用の癒着防止膜のように薄くて精度が要求される分野には従来の極細繊維では対応が困難であった。

[0132] 本発明の合成紙ではナノファイバー分散体を用いることで、ナノファイバー単独で抄紙可能であるため、上述の問題を解決することができる。

[0133] また、本発明の合成紙中のナノファイバー分散体の単繊維数平均直径は従来の極細繊維の1/10〜1/100であるため、比表面積が飛躍的に大きくなるという特徴が

ある。このため、通常の極細繊維では見られない特有の性質を示し、吸着特性の大幅な向上が期待できる。すなわち、水蒸気の吸着(吸湿性)や薬品の蒸気(臭気)、微粉末、粉塵などを吸着し易い。

[0134] 例えば、従来のN6極細繊維からなる合成紙では吸湿率が2.8%程度(後述の比較例18)であるのに比べ、本発明のN6ナノファイバー合成紙では吸湿率が6.4%(後述の実施例29)になった。

[0135] また、従来の極細繊維に比べて繊維直径が非常に小さいナノファイバーを用いることによって、後述の実施例33で示したように $2\text{g}/\text{m}^2$ のような非常に薄い目付の合成紙でもピンホールが少なく、地合の均一な合成紙が作製でき、厚みが非常に薄くても、通気量が非常に小さい合成紙を作製することができる。この合成紙は、イオン移動や微量気体、微量薬剤移動は可能だが、多量の液体移動を嫌う電池セパレータ材料などに利用することができる。また、医療手術において、例えば手術中や手術後の患部からの体液や腹水の漏れが致命的な障害になったり、その漏れた体液や腹水が原因で他の病原菌汚染の原因となったりする場合があるため、生体への適合性がよく、体液の漏洩を防止する手術用隔膜材料が求められていた。このような材料として抗血栓性高分子フィルムが使用されてきたが、このような高分子フィルムでは可撓性がなく、手術時の扱いが困難な材料であった。本発明の合成紙はこのような手術用隔膜材料に利用するのに適している。

[0136] また、本発明のナノファイバー合成紙の特徴は、後述の実施例29のように、ナノファイバーが単繊維1本1本まで分散されており、目付や厚み、地合などが均一な合成紙にできることである。さらに、このナノファイバー合成紙中には、ナノファイバーを叩解する際にナノファイバーが損傷を受けて粉体状になった繊維屑も含まれず、ナノファイバーを抄紙して合成紙を作製する際に、欠点の少ない均一なシートとすることができる。

[0137] メディカルやバイオ分野における細胞培養や蛋白吸着・除去においてナノサイズของ 材料が重要になってきているが、背景技術で述べた「エレクトロスピニング」技術によるナノファイバーではナノファイバーの繊維直径を均一に制御することが不十分であった。本発明の合成紙中や合成紙表面に存在するナノファイバーは、細胞や蛋白(

各種血液中に存在する蛋白、酵素、細菌、ウィルスなど)などの吸着部位の大きさとサイズの適合しており、ナノファイバーとこれらの細胞や蛋白の直接的な相互作用が期待されるため、メディカルやバイオ用の吸着材料としても有用である。

[0138] このような用途に使用されるナノファイバー合成紙は、その機能として合成紙の表面や浸透あるいは遮蔽を利用する場合と流体や微粒子などを透過させて利用する場合がある。前者の場合は、用途として、電池用セパレーターや研磨材などが挙げられるが、合成紙の目付が比較的高いほうが好ましく、合成紙を目的とする構造体に加工する際のシートの柔軟性やナノファイバーの合成紙中でのパッキング性を考慮すると、合成紙の目付を $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下にすることが好ましく、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下にすることがより好ましく、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下にすることがさらに好ましい。また、目付が低すぎるとピンホールができる可能性があるため、目付の下限としては $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。

[0139] さらに、後者の場合、用途として、エアフィルターや液体フィルターならびに血液フィルターなどのメディカル製品などが挙げられるが、合成紙の密度との関係もあるが、気体や液体の透過を効率的に行うにはなるべく薄い方が好ましく、合成紙の目付としては $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下にすることが好ましく、 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下にすることがさらに好ましい。下限としては特に限定されないが、目付の下限としては $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。

[0140] また、ナノファイバーをその一部に含有する複合合成紙の場合、複合合成紙中に存在するナノファイバーのみの目付としては、 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、目付の下限としては $0.0001\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。

[0141] 本発明の合成紙では目的に応じてその厚みを厚くすることも薄くすることも、目付によって自由に制御することができるため特に限定はないが、抄紙性や合成紙の地合を良好としたり、フィルターやセパレーターなどの各種製品に加工する際の引張りなどの応力に対して十分耐え得るように、厚みを $10\mu\text{m}$ 以上にすることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上にすることがより好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以上とすることがさらに好ましい。厚みの上限としては、 $5000\mu\text{m}$  (5mm) 以下であることが好ましい。

[0142] また、本発明のナノファイバー合成紙の密度は、合成紙を各用途に応じて使用する際や加工する際にシワが入り易くならないように、また合成紙表面の地合が不均一にならないように、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが

より好ましく、 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることがさらに好ましい。密度の下限としては、 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

- [0143] 本発明の合成紙は、後述の実施例29のように、目付が $8\text{g}/\text{m}^2$ のような薄い合成紙であっても、バインダーや骨材、基材などのベース材料がなくても作製が可能である。これは、ナノファイバーの凝集力が強く、その分散は難しいものの、逆に凝集力が強いために抄紙する際には非常に都合が良く、ナノファイバー同士の絡合性や、接着性が優れているためであると考えられる。

また、このような抄紙性の良好なナノファイバーを得るには、ナノファイバーの濾水度が350以下であることが好ましく、200以下であることがより好ましく、100以下であることがさらに好ましく、また、濾水度の下限としては5以上であることが好ましい。さらに、このようなナノファイバーを用いることによって、後述の実施例33のように目付が $2\text{g}/\text{m}^2$ と非常に低くても抄紙することが可能であった。後述の実施例33のナノファイバー合成紙は、スクリーン紗をベース基材としているが、スクリーン紗の目開き部分、すなわち格子中央部に存在するナノファイバーはバインダーがない状態であっても大きなピンホールもなく、地合が均一なシートになっている。

- [0144] また、本発明の合成紙においてはナノファイバー分散体の単繊維直径が均一であるため、合成紙中のナノファイバー間で構成される孔の大きさも均一である。この孔の形成は、ナノファイバーの高分子の種類と単繊維直径によるナノファイバーの剛性によって支配され、すなわちナノファイバーが屈曲することによって、合成紙中でのナノファイバーの存在位置やナノファイバーの直径ならびにナノファイバー間の絡み合いなどによって形成されるが、ナノファイバーの単繊維直径のおよそ数倍～10倍程度の平均孔径が形成される。例えば、気体や液体などの流体中の微粒子や除去したい成分を効率よく捕集するためには、ナノファイバー合成紙の孔面積としては、 $1.0\mu\text{m}^2$  (孔径 $1.1\mu\text{m}$ ) 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}^2$  (平均孔径 $0.75\mu\text{m}$ ) 以下であることがさらに好ましい。また、孔面積の下限としては $10\text{nm}^2$ 以上であることが好ましく、 $50\text{nm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。

また、本発明のナノファイバー合成紙では、孔径がナノレベルの大きさというだけでなく、そのバラツキが小さいことも特徴の1つである。孔径のバラツキが小さいことにより、

の各種微粒子(粉塵、異物、各種蛋白、細菌などの総称)を分級することができる。ナノファイバーの合成紙を利用して、単にナノサイズの孔径を有するフィルターを作製しても、すぐに目詰まりが起こる場合があるので、合成紙表面に並行流で気体あるいは液体を流す方式による吸着方法を採用するなどの工夫が必要な場合があるが、ナノファイバー合成紙の均一な超微細孔はナノレベルでの捕集性能を活かした機能を発現することが期待される。

[0145] 本発明のナノファイバー合成紙では、通気量が $30\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下であることが好ましい。通気量が小さい、すなわち気体の遮蔽性能が高いことにより、例えばセパレーターなどの隔壁に利用することができる。通気量は好ましくは $15\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下、最も好ましくは $1\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下である。通気量の下限としては、 $0.25\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上であることが好ましい。

[0146] 本発明の合成紙では、ナノファイバー分散体によって合成紙中の空隙が密に充填されるため、合成紙を貫通するピンホールが抑制されていることも特徴である。より具体的には、紙の表から裏へ貫通する円換算直径 $50\mu\text{m}$ 以上の孔の個数が $0\sim 1000$ 個/ $\text{cm}^2$ であることが好ましい。ピンホールの個数を $1000$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下とすることで、気体透過度や液体透過度などを抑制することができる。ピンホールの個数はより好ましくは $100$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $15$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下、最も好ましくは $3$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下である。

[0147] 本発明の合成紙では表面平滑度が $300$ 秒以上であることが好ましい。ここでいう表面平滑度とは、JIS P 8119-1976に規定されているベックの表面平滑度(秒表示)のことである。表面平滑度が高いことで、絶縁紙を利用した回路基盤などの平滑性が要求される用途に本発明のナノファイバー合成紙を用いることが可能となる。表面平滑度としては好ましくは $1000$ 秒以上、より好ましくは $1500$ 秒以上、さらに好ましくは $3000$ 秒以上である。表面平滑度の上限としては、 $20000$ 秒以下であることが好ましい。

[0148] 本発明では、単繊維数平均直径が $500\text{nm}$ 以下のナノファイバー分散体と、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の繊維からなり、該他の繊維を少なくとも $5\text{wt}\%$ 以上さらに含む混合抄紙タイプの合成紙も作製できる。このナノファイバー分散体は、単繊

維数平均直径が200nm以下であることが好ましい。ここで、ナノファイバーの重量混合率は、後述する実施例中の「P. ナノファイバーの重量混合率の測定法」によって評価できる。ナノファイバー分散体と単繊維直径が1  $\mu$  m以上の他の繊維を混合抄紙することで、ナノファイバー合成紙に嵩高性を付与できる。

[0149] 例えば、ナノファイバー合成紙の嵩高性を制御することによって、電池セパレーターや医療製品において、循環液などの微量な液の移動やイオンの通過性を制御することが可能になり、ナノファイバー合成紙の機能性が向上する。ナノファイバーと混合する1  $\mu$  m以上の他の繊維の含有量は、重量で5%以上とすることが好ましく、10%以上とすることがさらに好ましい。

[0150] また、単繊維数平均直径が500nm以下のナノファイバー分散体と、単繊維数平均直径が1  $\mu$  m以上の他の繊維をさらに含み、かつ該ナノファイバー分散体を3wt%以下含有する混合抄紙タイプの合成紙も作製できる。このナノファイバー分散体は、単繊維数平均直径が200nm以下であることが好ましい。また、ナノファイバーの含有量は1wt%以下であることがさらに好ましい。こちらは先程の合成紙とは別の混合抄紙タイプのナノファイバー合成紙であり、すなわち、1  $\mu$  m以上の他の繊維が主体の合成紙にナノファイバー分散体を少量添加することを特徴とする合成紙である。1  $\mu$  m以上の他の繊維からなる合成紙は、ナノファイバー100%からなる合成紙に比較して嵩高く、空隙が大きいために、通気性や液体透過性、耐圧性に優れている。そのため、この1  $\mu$  m以上の他の繊維にナノファイバー分散体を混合して合成紙とすることで、ナノファイバー表面の機能を生かしつつ、合成紙としての性能を十分発揮させるものである。また、ナノファイバー分散体は凝集し易いので、1  $\mu$  m以上の他の繊維が作り出す合成紙中の空間にナノファイバーを蜘蛛の巣状に少量分散させることによって、ナノファイバーの繊維1本1本が空間に広がって合成紙中に保持され、ナノファイバー本来の機能が発揮し易くなる。この合成紙によって、バイオあるいはケミカル用途や電池用途などの触媒の担持体として利用する場合などには、ナノファイバーの表面積を効率良く利用できることが期待される。

[0151] 本発明では、単繊維数平均直径が500nm以下のナノファイバー分散体、好ましくは単繊維数平均直径が200nm以下のナノファイバー分散体を支持体上に積層した

ナノファイバー合成紙も作製できる。積層することで、支持体による補強効果で本発明の合成紙の強力を向上させることができるだけでなく、支持体にナノファイバー分散体を少量積層させることにより、気体や液体の透過性を制御しつつ、ナノファイバーによる各種物質の捕集効率を向上させることができるため、このような合成紙をフィルターなどに利用することができる。積層方法としては、抄紙だけでなく、ナノファイバーからなる分散液を含浸、滴下、あるいはスプレーやコーティングする方法など種々の方法を採用することができる。支持体としては、織物、編物、不織布、発泡体などを用途や目的に応じて適宜選択することができる。

[0152] 本発明においては、上述のようなナノファイバー合成紙を含む複合合成紙や合成紙成型品とすることができる。また、ナノファイバー合成紙を利用することにより、フィルター、セパレーター、研磨材、メディカル製品あるいは回路基盤とすることも可能である。

[0153] 本発明は、本文中や実施例で示すようにナノファイバー合成紙をバインダーを使用することなく抄紙することが可能である。天然パルプにおいては繊維が分岐していることから、バインダーレスでの抄紙は可能であったが、従来から、例えば熱可塑性高分子をフィブリル化して抄紙することについては種々の方法が検討されたが、バインダーを使用せずに抄紙することは非常に困難であった。さらに、従来の単繊維数平均直径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の極細繊維の直径の細さでもバインダーを使用せずに抄紙することは困難であった。

[0154] 前述のように、本発明のナノファイバー分散体は、その凝集力、絡合性により、天然パルプと同様に抄紙することが可能であることから、バインダーを使用せずに合成紙を製造することが可能である。さらに、後述する実施例32に示すようにナノファイバー分散体をバインダーとして使用し、通常合成繊維や極細繊維を抄紙することも可能であり、ナノファイバー分散体をバインダーとして、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の熱可塑性高分子からなる合成繊維を抄紙することも可能である。

[0155] 次に、ナノファイバー合成紙の作製方法について説明する。

[0156] まず、ナノファイバー合成紙を抄紙する際の原料である分散液の調整方法について説明する。



- [0157] 叩解したナノファイバーと水、必要に応じて分散剤やその他の添加剤を攪拌機に入れ、所定の濃度に分散する。ナノファイバーの単繊維直径や作製する合成紙の目付にもよるが、ナノファイバー分散体は比表面積が大きく、ナノファイバー間に働く水素結合力や分子間力が大きくなるため、凝集が起こり易く、この凝集を防止するため、なるべく低濃度で分散調整することが好ましい。分散液中でのナノファイバーの分散性を均一にする観点から、分散液中のナノファイバーの濃度は、0.01～1wt%にすることが好ましい。さらに、このナノファイバー分散液をそのまま抄紙すると不均一な合成紙になる場合があるので、スラリー中に分散剤を添加することが好ましい。分散剤は、ナノファイバーの高分子の種類や特性によって、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の分散剤が適宜選択されるが、同じ構造の分散剤でもその分子量やナノファイバー濃度、他の配合剤の影響を受けるので、ナノファイバーの高分子の種類や目的とする用途によって使い分けをすれば良い。適切な分散剤を選定する原理としては、前述の通りである。
- [0158] さらに、添加する分散剤の濃度としては、0.01～1.0wt%であることが好ましく、0.05～0.5wt%であることがさらに好ましい。従来の1 $\mu$ m以上の極細繊維を単独で抄紙した場合、繊維が絡合しないために、抄紙が困難であるが、ナノファイバーの場合、ナノファイバー単独でも抄紙可能であり、この場合には抄紙性や紙力を向上させるといった観点から、ナノファイバー合成紙の目付は50g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、30g/m<sup>2</sup>以下がより好ましく、10g/m<sup>2</sup>以下で0.05g/m<sup>2</sup>以上がさらに好ましい。ナノファイバーの単繊維直径が比較的小さく、分散性が良好であれば、2g/m<sup>2</sup>以下の目付も可能である。また、ナノファイバー単独で抄紙する場合は、やや繊維長を長目にし、その繊維長としては1～6mmにすることが好ましく、2～3mmにすることがさらに好ましい。
- [0159] さらに必要に応じて、ナノファイバー合成紙を抄紙する際にバインダーを用いることができる。バインダーとして繊維を用いる場合には、天然パルプ(木材パルプ、麻パルプ、楮、みつまたなど)、低融点成分や低軟化点成分を有する易融化繊維が好ましく、PEやPP系繊維、PLA系繊維、PS系繊維、共重合ポリアミドや共重合ポリエステル系繊維、また、易融化成分を鞘成分とする芯鞘複合繊維などが好ましい。さらに

、「高分子アロイ繊維」を抄紙した後で海成分を除去してナノファイバー合成紙を得る場合には、薬液や溶剤に対する耐性が良好なバインダー用繊維を用いることが好ましい。一般に、市販されているバインダー用繊維の単繊維数平均直径は通常 $10\mu\text{m}$ 以上と太いため、抄紙したときに緻密なシートを得るためには、単繊維直径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の極細繊維からなるバインダー繊維が好ましい。また、樹脂系のバインダーを好適に用いることも好ましい。樹脂としては、ポリウレタン系、ポリフェノール系、ポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド系、エポキシ系、シリコーン系、フッ化ビニリデン系高分子が好ましい。ナノファイバーが分散したスラリーには、強度、耐引裂性、耐摩耗性、制電性、表面光沢、平滑性、柔軟性、風合いなどの性能を改善するための改質剤、添加剤を併用することができる。

[0160] このようなナノファイバーを抄紙する方法としては、ナノファイバーが分散した分散液(スラリー)を抄紙機のスラリー用ボックスに投入し、通常の機械式抄紙機で抄紙する。抄紙機としては、長網式抄紙機、ツインワイヤー式抄紙機、丸網式抄紙機のいずれでも抄紙可能であり、用途や目的に応じて適切な抄紙機を用いればよいが、装置の特性上、目付が比較的大きいものを抄紙したい場合には長網式抄紙機を用いることが好ましく、目付が比較的小さく、薄物を抄紙したい場合には丸網式抄紙機を用いることが好ましい。ラボなどの小スケールで抄紙する場合には、市販の角形シート抄紙機などを用いて抄紙することが可能であり、25cm角の容器中にナノファイバーのスラリーを投入し、金網フィルターで吸引濾過し、脱水、乾燥すればナノファイバー合成紙を得ることができる。

[0161] 以下に、本発明のナノファイバーを用いた配合溶液、乳液、ゲル状物ならびに合成紙の具体例や加工製品例について、実施例で説明するが、本発明の要件が該実施例で制約されることはない。

## 実施例

[0162] 以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。実施例および比較例における測定結果は、表3～9にまとめて記載した。

[0163] A. 高分子の溶融粘度

東洋精機キャピログラフ1Bにより高分子の溶融粘度を測定した。なお、サンプル投入から測定開始までの高分子の貯留時間は10分とした。

[0164] B. 融点

Perkin Elmaer DSC-7を用いて2nd runで高分子の融解を示すピークトップ温度を高分子の融点とした。この時の昇温速度は16°C/分、サンプル量は10mgとした。

[0165] C. 色調(b\*値):

色調計MINOLTA SPECTROPHOTOMETER CM-3700dを用いて、サンプルのb\*を測定した。このとき、光源としてはD<sub>65</sub> (色温度6504K)を用い、10° 視野で測定を行った。

D. 高分子アロイ繊維の力学特性

試料繊維10mを不織布中から採取し、その重量をn数=5回として測定し、この平均値から繊維度(dtex)を求めた。そして、室温(25°C)で、初期試料長=200mm、引っ張り速度=200mm/分とし、JIS L1013に示される条件で荷重-伸長曲線を求めた。次に、破断時の荷重値を初期の繊維度で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試料長で割り伸度として強伸度曲線を求めた。

E. ポリマーアロイ繊維のウースター斑(U%)

ツェルベガーウスター株式会社製USTER TESTER 4を用いて給糸速度200 m/分でノーマルモードで測定を行った。 F. TEMによる「高分子アロイ繊維」の横断面観察

繊維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)で繊維横断面を観察した。また、ナイロンはリンタングステン酸で金属染色した。

[0166] TEM装置:日立製作所(株)製H-7100FA型

G. 「高分子アロイ繊維」中の島成分(ナノファイバー前駆体)の数平均直径

島成分の数平均直径は以下のようにして求める。すなわち、TEMによる島成分横断面写真を画像処理ソフト(WINROOF)を用いて同一横断面内で無作為抽出した300個の島成分の直径を測定し、個々のデータを積算後、全数で除して単純平均値を求めた。これを「高分子アロイ繊維」の長さとして互いに10m離れた5カ所で行い、

合計1500個の島成分の直径を測定し、その平均直径を「島成分数平均直径」とした。  
。

[0167] H. ナノファイバーのSEM観察

ナノファイバー配合溶液、乳液の場合は、溶液をサンプリングし、フィルムもしくはガラス板上にのせ60℃で乾燥する。乾燥した任意の場所から5mm角のサンプルを採取し、白金を蒸着し、日立製作所(株)製超高分解能電解放射型走査型電子顕微鏡(UHR-FE-SEM)でサンプル中のナノファイバーを観察する。ゲル状物の場合は形態が安定していてゲル状のまま測定可能な場合はそのまま乾燥し、乾燥後白金蒸着しSEM観察をする。形態が安定しない場合は適切な溶媒で溶解し、その後は上記溶液と同様な方法で観察する。

[0168] ナノファイバー合成紙の場合は、合成紙の任意の場所から10cm角の合成紙を10枚カットし、各合成紙の各任意の場所で5mm角のサンプルを採取し、白金を蒸着し、日立製作所製超高分解能電解放射型走査型電子顕微鏡(UHR-FE-SEM)で合成紙表面を観察した。

[0169] I. ナノファイバーの単繊維数平均直径  $\phi m$

単繊維数平均直径  $\phi m$ は以下のようにして求める。すなわち、上記H項で撮影したナノファイバー表面写真を画像処理ソフト(WINROOF)を用いて5mm角のサンプル内で無作為抽出した30本の単繊維直径を測定し、個々のデータを積算後、全数で除して単純平均値を求めた。サンプリングは合計10回行って各30本の単繊維直径のデータを取り、合計300本の単繊維直径のデータから単純平均して求めたものを「単繊維数平均直径  $\phi m$ 」とした。

[0170] J. ナノファイバーの単繊維比率の和Paの評価

該単繊維比率の和Paは、上記I項で測定したデータを用い、[発明を実施するための最良の形態]の欄に記載した(3)式から求める。Paが大きいほどバラツキが小さくなる。

[0171] K. ナノファイバーの単繊維直径の集中度指数Pbの評価

単繊維直径の集中度指数Pbは、上記I項で測定したデータを用い、[発明を実施するための最良の形態]の欄に記載した(5)式で評価する。これは、単繊維の数平

均直径付近のバラツキの集中度を意味しており、この繊維比率が高いほどバラツキが小さいことを意味している。

[0172] L. ナノファイバーの濾水度試験方法

JIS P 8121「パルプのろ水度試験方法」のカナダ標準濾水度試験方法に従って、熊谷機器(株)製カナディアンフリーネステスターで測定した。20℃の室でナノファイバーの0.30±0.05%濃度の水溶液を1リットル秤量し、該カナディアンフリーネステスターに投入し、これを3回測定して単純平均した。該JISの補正表を使用し、0.30%からの濃度のずれによるデータ補正を行い濾水度とする。

[0173] M. 保湿指数(ΔWR10)

測定用の繊維を約1.0gとり、洗剤や溶媒で油分を除去後水洗、乾燥し、20℃、湿度65%の状態に24時間調湿後、重量を精秤しW0とする。該繊維を水中に12時間浸漬した後取出し、水分量が60%±10%になるように遠心分離器か脱水機で脱水する。温度20℃、湿度25%に調湿した透明なボックスに天秤を入れ、直径5cm、高さ1cmのプラスチック容器を天秤に乗せる。測定用の繊維をプラスチック容器に入れ、乾燥し減量する繊維の重量Wiを1分毎に水分量が10%以下になるまで測定する。各時間の水分率WRi(%)は次式で表される。

[0174] 
$$WRi = 100 \times (Wi - W0) / W0 \quad (7)$$

WRiを各時間に対してグラフにプロットし、WRiが30%の時の接線を引きその傾きΔWR30から「10分間当たりの水分率減少率変化ΔWR10」を計算する。この測定を5回行い単純平均し、保湿指数(ΔWR10)とする。ΔWR30は、水分率が30%前後の繊維の乾燥速度であり、小さい値の方が保湿性が良好である。肌の水分率は15〜20%程度であり、繊維の保湿指数はこの肌の水分率を考慮し、水分率が30%の時乾燥速度を指標にしている。

[0175] N. 保水指数性(WI)

測定用の繊維を約1.0gとり、洗剤や溶媒で油分を除去後水洗、乾燥し、20℃、湿度65%の状態に24時間調湿後、重量を精秤しW0とする。幅6mm厚み2mmの金属枠に取付けられた大きさが5cm×10cmの50メッシュのステンレス金網(重量Ws)を45°に傾斜させ固定する。該繊維を水中に12時間浸漬後取出し、該ステンレス

金網の上部にのせ、20℃、湿度65%の環境で2分間放置する。繊維がのった金網の重量( $W_t$ )を測定する。保水指数WIは次式で表される。

$$[0176] \quad WI = 100 \times (W_t - W_s) / W_O \quad (8)$$

保水指数が大きいほど保水性が良好である。

[0177] O. 沈降時間(分散安定性評価)

繊維溶液を直径30mm、高さ10cmの密栓付きの底面が平らな試料瓶に8cmの高さまで入れ、手で良く振って攪拌し、静置する。試料瓶の底から4cmのところに赤線の印を付ける。該溶液中の繊維の回転がなくなる時点でストップウォッチを押し沈降する繊維の状態を20℃の環境下で観察する。ナノファイバーが存在する上面が赤線まで沈降した時の時間 $T_s$ を沈降時間とする。沈降時間が長いほど分散安定性が良好である。

[0178] P. 透明性

日立製作所(株)製分光光度計U-3400の標準試料セルには純水を入れ、他方のセルに測定用溶液を入れ、波長500nmの光源で平均透過率 $Tr$ を測定する。透光率が高いほど透明性が良好である。

[0179] Q. 合成紙の厚み

ナノファイバー合成紙の任意の場所から10cm角の合成紙を10枚カットし、各1枚について10箇所測定する。マイクメータ付きの試料台にのせ、20℃、65%でマイクロメータで厚みを測定し、全データを合計し単純平均し、厚み $t(\mu m)$ とした。

[0180] R. 合成紙の目付、密度

ナノファイバー合成紙の任意の場所から10cm角の合成紙を10枚カットし、各1枚毎の重量(g)を20℃、65%で測定し、5枚の平均重量を $0.01m^2$ で除して、目付 $M(g/m^2)$ を算出した。また、密度は、この目付 $M$ の値を上記で測定した平均厚みをcm単位にした値で除して、平均密度( $g/cm^3$ )を算出した。

[0181] S. 合成紙の孔面積

合成紙の平均孔面積は以下のようにして求める。H項のSEM観察において、孔面積を評価するために用いるSEM写真の倍率は、単繊維数平均直径 $\phi m(nm)$ とすると次式の倍率 $K(\pm 30\% \text{内の倍率})$ で撮影する。

[0182]  $K = 2500000 / \phi m$  (9)

上記の倍率Kで測定したSEM写真上に、1辺の長さが50mm(どの倍率でも一定)とする正方形の枠を任意の場所に描く。さらに枠内の繊維画像を画像処理ソフト(WINROOF)に取込み、取込んだ画像上に均等間隔で任意の8本以上の輝度分布測定用ラインを載せ、その上の各繊維の輝度分布を画像を2値化するために測定する。表面輝度が高い方から10本の繊維を選択し、その輝度を平均して平均高輝度Lhとする。平均高輝度Lhの50%の輝度をしきい値Luとして、輝度Lu以下の繊維を画像処理(Threshold機能)で消去する(この処理で表面部分付近の孔を選択したことになる)。選択された繊維に囲まれた面積Ai(nm<sup>2</sup>)を画像処理で全数測定する(手作業、コンピュータ自動方式どちらでも可能)。この時、全面積データの中の単繊維数平均直径 $\phi m$ の2乗の64%(nm<sup>2</sup>)以下の孔は除外する。除外した後の残りの面積Aiを積算し、その残りの個数n数で除して平均孔面積を計算する。

[0183] T. ナノファイバーの重量混合率の測定法

ナノファイバーを含む複合あるいは混抄合成紙中のナノファイバーの重量混合率は、合成紙の断面を超高解電解放出型走査電子顕微鏡(SEM)で観察し評価する。初めに、合成紙を包埋用樹脂(エポキシ樹脂や硬化型ポリエステル樹脂など)に包埋し、包埋後の試料を合成紙の断面が露出するようにダイヤモンドカッターやマイクロームでカットする。試料のカット面をサンドペーパーや研磨材で研磨後、良く水洗して低温で乾燥する。試料に白金を蒸着し、日立製作所製超高分解能電解放出型走査電子顕微鏡で合成紙断面写真を得る。まず、写真中の繊維について、合成紙中で直径が500nm以下のナノファイバー繊維と単繊維数平均直径1 $\mu m$ 以上の他の繊維に区分する。この場合、単繊維直径が0.5 $\mu m$ を超える繊維については単繊維数平均直径1 $\mu m$ 以上の他の繊維の一部であるとして分類する。

[0184] 断面写真を画像処理ソフト(WINROOF)を用いてナノファイバー、他の繊維に分類される個々の繊維の断面積を測定し、さらに断面積について積算し、ナノファイバーの総面積をSn、0.5 $\mu m$ 以上の繊維の総面積をSfとする。また、ナノファイバーの比重を $\rho n$ 、0.5 $\mu m$ を超える繊維の比重を $\rho f$ とし、ナノファイバーの重量混合率を $\alpha$ (%)、1 $\mu m$ 以上の他の繊維の重量混合率を $\beta$ (%)とすると次式で計算する。

[0185]  $A = S_n * \rho_n$ ,  $B = S_f * \rho_f$ とすると、

$$\alpha = A / (A + B) * 100 \quad (9)$$

$$\beta = B / (A + B) * 100 \quad (10)$$

尚、評価用試料は、合成紙から任意の箇所5箇所をとり、上記の方法でそれぞれの $\alpha$ 又は $\beta$ を5回求め、その平均値をナノファイバーあるいは他の繊維の重量混合率とした。

[0186] U. 合成紙の通気性

JIS-1096「定圧式織物通気度試法」に従って、大栄科学精器製作所製フラジール型定圧式織物通気度試験機で測定した。ナノファイバー合成紙の任意の場所を10cm角に5枚カットし、各合成紙の通気量 $Q_a$ ( $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ )を20℃、65%で測定し、それを単純平均した。

[0187] V. 力学特性

ナノファイバー合成紙の任意の場所から幅2cm、長さ18cmの合成紙を5枚カットし、初期試料長=10cm、引張速度=20cm/分とし、JIS L1013に従って引張試験を行った。測定破断時の荷重値を初期紙幅で割った値を強度(N/cm)とし、その破断時の伸びを初期試料長で割った値を伸度(%)とし、これを10枚の合成紙について測定し単純平均した。

[0188] W. 吸湿性( $\Delta MR$ )

合成紙サンプルを秤量瓶に1〜2g程度はかり取り、110℃に2時間保ち乾燥させ重量を測定し( $W_0$ )、次に対象物質を20℃、相対湿度65%に24時間保持した後重量を測定する( $W_{65}$ )。そして、これを30℃、相対湿度90%に24時間保持した後重量を測定する( $W_{90}$ )。そして、以下の式で求めた。

$$[0189] \quad MR_{65} = [(W_{65} - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (11)$$

$$MR_{90} = [(W_{90} - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (12)$$

$$\Delta MR = MR_{90} - MR_{65} \quad (13)$$

X. 高分子の重量減少率

セイコー・インストルメンツ社製TG/DTA6200を用い、窒素雰囲気下で室温から10℃/分で300℃まで昇温し、その後300℃で5分間保持した時の重量減少率を



測定した。

[0190] Y. ナノファイバーの面積比率の測定

ポリマーアロイ繊維から海成分を脱海したナノファイバー繊維束の横断面をTEMで観察し、繊維束全体の横断面積を(Sa)、繊維束に存在する1〜500nmのナノファイバーの個々の面積の総和を(Sb)とし、以下の式で求めた。

[0191] ナノファイバーの面積比率(%) = (Sb/Sa)\*100 (14)

Z. 表面平滑度

JIS P 8119-1976に規定されているベックの表面平滑度(秒表示)で測定した。

[0192] A1. 合成紙のピンホールの評価

H項のSEM観察において、倍率500倍以下で合成紙を観察し、写真上の100  $\mu$  m<sup>2</sup>の範囲内に存在する円換算直径で50  $\mu$  m以上の孔の個数を数え、これを10視野で行ない、これを単純平均した後、1cm<sup>2</sup>に換算して求めた。

[0193] B1. ゼータ電位測定

ナノファイバー配合溶液や分散液に0.001MのKClをあらかじめ添加し、pH=7にて電気泳動光散乱光度計ELS-800(大塚電子(株)製)で測定した。

[0194] 実施例1

「高分子アロイ繊維」の作製、市販叩解機によるナノファイバーの叩解、ナノファイバー配合ゲル状物の作製例

熔融粘度53Pa・s(262℃、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点220℃のN6(20重量%)と熔融粘度310Pa・s(262℃、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点225℃のイソフタル酸を8mol%、ビスフェノールAを4mol%共重合した融点225℃の共重合PET(80重量%)を2軸押し出し混練機で260℃で混練してb\*値=4の高分子アロイチップを得た。なお、この共重合PETの262℃、1216sec<sup>-1</sup>での熔融粘度は180Pa・sであった。このときの混練条件は以下のとおりである。ポリマー供給はN6と共重合PETを別々に計量し、別々に混練機に供給した。スクリューはその直径37mm、有効長さ1670mm、L/D=45.1のものを用了。混練温度は260℃とした。

熔融紡糸に用いた熔融紡糸装置のモデル図を図1に示した。同図において、1はホッパー、2は熔融部、3はスピンドブロック、4は紡糸パック、5は口金、6はチムニー、7

は熔融吐出された糸条、8は集束給油ガイド、9は第1引き取りローラー、10は第2引き取りローラー、11は巻き取り糸である。

この高分子アロイチップを275℃の熔融部2で熔融し、紡糸温度280℃のスピンブロック3に導いた。そして、限界濾過径15  $\mu$ mの金属不織布で高分子アロイ熔融体を濾過した後、口金面温度262℃とした口金5から熔融紡糸した。この時、口金としては吐出孔上部に直径0.3mmの計量部を備えた、吐出孔径が0.7mm、吐出孔長が1.75mmのものを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は2.9g/分とした。さらに、口金下面から冷却開始点(チムニー6の上端部)までの距離は9cmであった。吐出された糸条は20℃の冷却風で1mにわたって冷却固化され、口金5から1.8m下方に設置した給油ガイド8で給油された後、非加熱の第1引取ローラー9および第2引取ローラー10を介して900m/分で巻取られた。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第1ホットローラーの温度を98℃、第2ホットローラーの温度を130℃として延伸熱処理した。この時、第1ホットローラーと第2ホットローラー間の延伸倍率を3.2倍とした。得られた「高分子アロイ繊維」は120dtex、12フィラメント、強度4.0cN/dtex、伸度35%、U%=1.7%の優れた特性を示した。また、得られた「高分子アロイ繊維」の横断面をTEMで観察したところ、N6が島成分(丸い部分)、共重合PETが海(他の部分)の海島成分構造を示し(図2参照)、島成分N6の直径は53nmであり、N6が超微分散化した「高分子アロイ繊維」が得られた。

- [0195] 該120dtex、12フィラメントの「高分子アロイ繊維」をギロチンカッターで2mmにカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を98℃、10%水酸化ナトリウムで1時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去し、フィルターで濾過し、さらに、含水率が約100%まで遠心分離器で脱水し短繊維を得た。該短繊維を水洗と脱水を5回繰返し水酸化ナトリウムを除去してナノファイバー集合体短繊維を得た。ナイアガラビータに約20リットルの水と30gの該短繊維を投入し、繊維を10分間1次叩解した。1次叩解したナノファイバーの濾水度は362であった。この繊維を遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が12wt%の1次叩解繊維を250g得た。この1次叩解繊維をPFI叩解装置で10分間2次叩解した後、脱水してナノファイバーの10wt%濃度の2次叩解繊維を

250g得た。2次叩解したナノファイバーの濾水度は64であった。該10wt%濃度のナノファイバーは、10倍以上水を含んでいるにもかかわらず試薬瓶に入れて振っても液状的でなく、柔らかい固形物のゲル状物になった。該ゲル状物中のナノファイバーの形態を評価するため、実施例6に示すようにこのゲル状物を水でうすめ、0.01wt%のナノファイバー配合溶液を作製し、単繊維数平均直径 $\phi m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbの評価を行った。単繊維直径の分布表を表3に示した。該ナノファイバー配合ゲル状物中のナノファイバーは、 $\phi m$ が60nm、Paが100%、Pbが66%であった。

[0196] 実施例2、3

ラボミキサーで長時間ナノファイバー集合体を叩解したナノファイバー配合溶液の例

実施例1の「高分子アロイ繊維」を脱海して得られた、繊維長2mmのナノファイバー集合体短繊維7.0g(乾燥換算重量:水分110%含有)と水をラボミキサーに入れて500ccとし、(1)ラボミキサーで6000rpmで30分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻し、さらに(1)(2)の操作を3回繰り返した。この操作によって、約1.0wt%濃度のナノファイバー配合溶液を得た。該配合溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、1.1wt%であった。さらに、水を添加して1.0wt%濃度のナノファイバー配合溶液を調整した。該溶液は実施例1の2次叩解後の繊維の1.0wt%の状態に相当する。このナノファイバーの濾水度は157であった。これは、実施例1の2次叩解後のナノファイバーより濾水度が高く、ラボミキサーの叩解性はやや低いものの、長時間繰り返し攪拌することで、分散性が良好なナノファイバーを得た。該1.0wt%濃度ナノファイバー配合溶液70gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、6000rpmで30分間分散して、ナノファイバー濃度を低減することで、0.10wt%のナノファイバー配合溶液(実施例2)を得た。

[0197] さらに、該0.10wt%の配合溶液を実施例2と同様の操作を行い、10倍に希釈することで、0.01wt%の濃度のナノファイバー配合溶液(実施例3)を得た。該実施例2および3のそれぞれの配合溶液について、 $\phi m$ 、Pa、Pbの評価を行ったところ、 $\phi$

mは63nm、Paは100%、Pbは61%とラボミキサーで叩解したにもかかわらず実施例1と同程度にナノファイバーが分散した配合溶液が得られた。また、ナノファイバーの分散安定性を評価したところ、沈降時間が12分(実施例3)と通常繊維(直径27  $\mu$  m)の2.7分(比較例2)、極細繊維(直径2  $\mu$  m)の1.1分(比較例4)に比較し、沈降時間が遅く、分散安定性が良好であった。また、沈降したナノファイバーも攪拌することで、容易に再分散可能であった。また、実施例2、3の配合溶液の透明性は1.8%、53%であり、実施例1で叩解したナノファイバー配合ゲル状物を薄めた実施例6の透明性と同程度であった。実施例2および3においては、実施例1と比べて濾水度がやや高く、ナノファイバーの叩解度がやや劣るが、 $\phi$  m、Pa、Pbは実施例1と同程度であり、ラボミキサーでも叩解によるナノファイバーの分散は可能であった。

[0198] 比較例1、2

直径27  $\mu$  mの通常繊維の水溶液の例

市販の単繊維数平均直径が27  $\mu$  mのナイロン繊維を2mmにカットし、該繊維0.7gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、(1)ラボミキサーで6000rpmで30分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を3回繰り返した。この操作によって、約0.1wt%濃度のナイロン繊維の水溶液を得たが、繊維は全く叩解されていなかった。該水溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.13wt%であった。さらに水を添加し0.10wt%濃度のナイロン繊維の水溶液(比較例1)を調整した。該0.10wt%濃度の水溶液70gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、ラボミキサーで6000rpmで30分間分散することでナイロン繊維の濃度を低減し、0.01wt%の水溶液(比較例2)を得た。比較例1および比較例2の水溶液について、 $\phi$  m、Pa、Pbの評価を行ったところ、 $\phi$  mは27  $\mu$  m、Paは0%、Pbは92%と実施例2のナノファイバーとは異なり、ナイロン繊維を叩解することはできなかった。また、比較例2の水溶液について分散安定性を沈降時間で評価したところ、2.7分とかなり早く沈み、分散安定性は良くなかった。また、水溶液の透明性を評価したところ、比較例1、比較例2においてはそれぞれ66%、87%と透明性は良好であった。これは、ナノファイバーに比べて比較例1および2のナイロン繊維の直径が大きく、この水

溶液中の単位体積当たりのナイロン繊維の本数が非常に少ないためである。

[0199] 比較例3、4

直径 $2\mu\text{m}$ の極細繊維の水溶液の例

融点 $220^{\circ}\text{C}$ のナイロン6 (N6)を島成分に用い、ポリスチレン (PS)を海成分に用いて、島成分のN6を60重量%として、特開昭53-106872号公報に記載されている方法で海島複合紡糸し、引き続いて延伸を行うことで、海島複合繊維の延伸糸を得た。そして、これをやはり前述の特開昭53-106872号公報の実施例に記載されているように、トリクロロエチレン処理を行うことで、海成分のPSを99%以上除去して、直径が約 $2\mu\text{m}$ のN6極細繊維を得た。この繊維横断面をTEM観察したところ、極細繊維の単繊維直径は $2.2\mu\text{m}$ であった。このN6極細繊維を2mmにカットし、該繊維0.7gと水をラボミキサーに入れて500ccとし、(1)ラボミキサーで6000rpmで30分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を3回繰り返した。この操作によって、約0.1wt%濃度のN6極細繊維の水溶液を得たが、水溶液中でこの繊維は数mmから15mmの大きさのフロック状になり、水溶液中で十分には分散しなかった。該水溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.12wt%であった。さらに水を添加して0.10wt%濃度のN6極細繊維の水溶液(比較例3)を調整した。該0.10wt%濃度の水溶液70gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、ラボミキサーで6000rpmで30分間分散することで、水溶液中のナイロン繊維濃度を低減し、0.01wt%のN6極細繊維の水溶液(比較例4)を得た。該水溶液は比較例3と比べて、フロックの大きさは小さくなったが、水溶液中で1mm-5mmのクラスター状になり、また、そのクラスターが凝集し易く、静置するとN6極細繊維が沈降し易いものであった。該0.01wt%水溶液について、 $\phi\text{m}$ 、Pa、Pbを評価したところ、 $\phi\text{m}$ は $2.1\mu\text{m}$ 、Paは0%、Pbは88%であり、実施例2のナノファイバーとは異なり、ナイロン繊維を叩解することはできなかった。比較例4の0.01wt%の水溶液について分散安定性を沈降時間で評価したところ、1.1分とかなり早く沈み、分散安定性は良くなかった。また、水溶液の透明性は比較例3、比較例4においてはそれぞれ14%、52%であった。

## [0200] 実施例4、5、6

実施例1の高濃度のナノファイバーゲル状物からの低濃度ナノファイバー配合溶液の作製例

実施例1で得られた2次叩解後の10wt%ナノファイバーを150g採取し、水を850gを添加し、(1)ラボミキサーで6000rpmで5分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を5回繰り返した。この操作によって、約1wt%濃度のナノファイバー配合溶液を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、1.1wt%であった。さらに水を添加し1.00wt%濃度のナノファイバー配合溶液(実施例4)を調整した。該1.00wt%濃度ナノファイバー配合溶液を150g採取し、水を850g添加し、上記(1)(2)(3)((3)の操作回数は3回)の操作を行った後に濃度調整を行い、0.10wt%濃度のナノファイバー配合溶液(実施例5)を得た。該0.10wt%濃度のナノファイバー配合溶液を150g採取し、水を850g添加し、上記(1)(2)(3)((3)の操作回数は3回)の操作を行った後に濃度調整を行い、0.01wt%濃度のナノファイバー配合溶液(実施例6)を得た。実施例6のナノファイバー配合溶液のゼータ電位を測定したところ、-14mVであった。該実施例6のナノファイバー配合溶液の分散安定性を沈降時間で評価したところ、比較例2の通常繊維や比較例4の極細繊維に比べて、実施例6のナノファイバー配合溶液中のナノファイバーの沈降時間は10分であり、ナノファイバーの分散性が良好であった。また、実施例4、5、6の配合溶液の透明性は、それぞれ0%、1.2%、51%であった。実施例6の配合溶液中のナノファイバーについて、 $\phi_m$ 、Pa、Pbの評価を行った結果、 $\phi_m$ が60nm、Paが100%、Pbが66%であった。

## [0201] 実施例7、8、9

実施例4～6に分散剤を添加した例

実施例4、5、6で作製したナノファイバー配合溶液に第一工業製薬(株)製の主成分がポリアクリル酸ソーダであるアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)をそれぞれの配合溶液に対して濃度が0.10wt%となるように添加し、攪拌して実施例7～9の配合溶液を得た。実施例9のナノファイバー配合溶液のゼータ電位

を測定したところ、 $-50\text{mV}$ であった。この実施例8のナノファイバー配合溶液の分散安定性を沈降時間で評価したところ、比較例5の通常繊維は3.7分、比較例6の極細繊維が1.3分であるのに対して、実施例8のナノファイバー配合溶液は360分であった。実施例6と実施例9、比較例2と5、比較例4と6の沈降時間を比較すると、分散剤添加の効果は、ナノファイバー配合溶液が最も大で、従来の通常繊維や極細繊維に比べて、ナノファイバーでは分散剤の添加によって分散性が飛躍的(無添加に対し36倍)に向上する。また、実施例7、8、9の配合溶液の透明性は、それぞれ0%、2.4%、63%であり、実施例7の1.0wt%濃度の配合溶液と、実施例8の0.10wt%濃度の配合溶液に対しては透明性を向上させる効果がなかったが、分散剤添加によって、実施例9の0.01wt%濃度の配合溶液では分散剤を添加していない実施例6に比べて、10%以上の透明性を向上させる効果が得られた。配合溶液中のナノファイバーの濃度が高い場合、配合溶液の単位容積当たりのナノファイバーの本数が膨大になり、分散剤を入れても分散性がそれほど向上しない。配合溶液の透明性を必要とする場合、配合溶液の単位容積あたりのナノファイバー本数を抑制することが好ましく、ナノファイバーの濃度を0.05wt%以下にすることが好ましい。

[0202] 比較例5、6

比較例2と4の従来の通常繊維ならびに極細繊維の水溶液に分散剤を添加した例  
比較例2と4で作製した水溶液に第一工業製薬(株)製の主成分がポリアクリル酸ソーダであるアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)を濃度が0.10wt%になるように添加し、攪拌して比較例5および6の水溶液を得た。該比較例5と6の水溶液の分散安定性を沈降時間で評価したところ、比較例5では3.7分、比較例6では1.3分であり、沈降が速く起こり、分散安定性が良くなかった。

[0203] 実施例10

ナノファイバー配合化粧水の例(1)

実施例6で作製したナノファイバー配合溶液に下記配合剤を添加し、ナノファイバー配合の化粧水を作製した。被験者10人に対して、化粧水を使用した時の官能評価を行ったところ、比較例7、8のように直径が数十 $\mu\text{m}$ の通常繊維や数 $\mu\text{m}$ の極細繊維を使った化粧水では、化粧する際に太い繊維によるざらつき感を感じた人が比較

例7では10人、比較例8では9人であったが、ナノファイバー化粧水の場合には、被験者全てにおいて使用感に違和感がなく、自然な感じがするとのことであった。また、ナノファイバー化粧水は肌荒れ改善や日焼け防止にもなり、さらに汗による流れがなく化粧もちも良好であった。

実施例6のナノファイバー配合溶液 86.5wt%

グリセリン	5.0wt%
アラントイン	0.3wt%
エタノール	8.0wt%
パラ安息香酸エチル	0.2wt%
合計	100.0wt%

比較例7、8

従来の通常繊維ならびに極細繊維を配合した化粧水の例

比較例2、4で作製した直径が $27\mu\text{m}$ の通常繊維と $2.1\mu\text{m}$ の極細繊維の水溶液に下記配合剤を添加し、比較例7および8の化粧水を作製した。

比較例2の水溶液(比較例7) 86.5wt%

比較例4の水溶液(比較例8) 86.5wt%

グリセリン	5.0wt%
アラニン	0.3wt%
エタノール	8.0wt%
パラ安息香酸エチル	0.2wt%
合計	100.0wt%

実施例11

ナノファイバー配合化粧水の例(2)

実施例5で作製したナノファイバー配合溶液と市販の化粧水(資生堂製ザ・スキンケア ハイドロバランシングソフナー(商品名))を下記の配合比率とし、ラボ攪拌機で3分間混合し、ナノファイバー配合化粧水を作製した。被験者10人に対して、化粧水を使用した時の官能評価を行ったところ、被験者全てにおいて、使用時の違和感がなく自然な感じがするとのことであった。また、ナノファイバーを配合することによって



、汗による化粧の流れが防止でき、化粧もちも向上した。またナノファイバーを配合することで、ナノファイバー間の交絡により孔径が小さくなることで保湿性が良好となり、化粧使用後の肌のしっとり感が向上した。

[0204]	実施例5のナノファイバー配合溶液	10wt%
	ザ・スキンケア ハイドロバランシングソフナー	90wt%
	合計	100wt%

#### 実施例12

##### ナノファイバー配合乳液の例(1)

実施例5で作製したナノファイバー配合溶液に下記配合剤を添加し、乳液を作製した。配合方法としては以下の通りである。まずナノファイバー、レシチン、プロピレングリコールと純水を入れて攪拌し、A液とする。次に、カルボキシビニルポリマーをエタノールアミンの一部(0.4wt%分)で中和してB液とする。さらにステアリン酸、モノステアリン酸グリセリン、セタノール、流動パラフィン、スクワランなどの油成分を80℃で混合しC液とする。A液に残りのエタノールアミン(1.0wt%分)を添加し80℃で混合後、油成分のC液を混合し乳化し、更にB液を加え粘度を調整し、ナノファイバー配合乳液を得た。ナノファイバー配合乳液は均一分散性や長期安定性が良好な乳液であった。また、被験者10人に対して、乳液を使用した時の官能評価を行ったところ、被験者全てにおいて、使用時の肌への違和感がなく、自然な感じがするとのことであった。該乳液は肌荒れ改善や汗による流れがなく、化粧もちも良好であった。

[0205]	実施例5のナノファイバー配合溶液	10.0wt%
	トリエタノールアミン	1.4wt%
	レシチン	0.2wt%
	プロピレングリコール	8.3wt%
	パラ安息香酸メチル	0.2wt%
	1%カルボキシビニルポリマー	20.0wt%
	ステアリン酸	2.6wt%
	モノステアリン酸グリセリン	1.0wt%
	セタノール	1.0wt%

流動パラフィン	8. 0wt%
スクワラン	1. 0wt%
純水	46. 3wt%
合計	100. 0wt%

### 実施例13

#### ナノファイバー配合乳液の例(2)

実施例5で作製したナノファイバー配合溶液と市販の乳液(資生堂製ザ・スキンケア ナイトエッセンシャルモイスチャーライザー(商品名))を下記配合比率とし、ラボ攪拌機で15分間混合し、ナノファイバー乳液を作製した。被験者10人に対して、乳液を使用した時の官能評価を行ったところ、被験者全てにおいて、乳液使用時の違和感がなく、自然な感じの使用感であるとのことであった。また、ナノファイバーが肌表面を均一に覆う、すなわち肌表面の密閉力で、化粧使用後の肌のしっとり感が向上した。また、ナノファイバーを配合することによって、汗による化粧の流れが防止でき、化粧もちも向上した。

[0206]	実施例5のナノファイバー配合溶液	10wt%
	ザ・スキンケア ナイトエッセンシャルモイスチャーライザー	90wt%
	合計	100wt%

### 実施例14

#### ナノファイバー配合ファンデーションの例

下記A群配合剤を80℃で高速ラボ攪拌機で均一になるまで混合する。B群も80℃で低速ラボ攪拌機で均一になるまで混合する。B群配合剤をA群に混合し乳化する。乳化した液に 実施例4で作製したナノファイバー配合溶液を均一になるまで混合後、冷却してナノファイバー配合ファンデーションを得た。被験者10人に対して、ファンデーションを使用した時の官能評価を行ったところ、被験者全てにおいて、使用時の違和感がなく、塗布時の滑りが良好で、肌のしわやしわスジなどへなじみやすく、肌へのファンデーションの密着性も良好とのことであった。また、使用時の感触についても、ナノファイバーによって肌への程良い通気性と多数本のナノファイバーによる密閉力による保湿性のバランスが良好であった。また、該ファンデーションは繊維の

密着力や保水性、保湿性、通気性などの効果により化粧もちが良好であり、汗による流れの抵抗も大きかった。

[0207] 実施例4のナノファイバー配合溶液 10.0wt%

A群	プロピレングリコール	5.0wt%
	ブチルグリコール	8.0wt%
	カルボキシビニルポリマー	0.3wt%
	トリエチルアミン	0.5wt%
	メチルパラベン	0.1wt%
	酸化チタン微粒子	6.0wt%
	タルク	1.5wt%
	ベンガラ	1.5wt%
	酸化鉄	1.0wt%
	純水	42.4wt%
B群	ステアリン酸	2.6wt%
	ミリスチン酸オクチルドデシル	10.0wt%
	セタノール	1.0wt%
	モノステアリン酸グリセリン	2.0wt%
	流動パラフィン	6.0wt%
	スクワラン	2.0wt%
	プロピレンパラベン	0.1wt%
	合計	100.0wt%

実施例15

ナノファイバー配合油性クリームの例

実施例4で作製したナノファイバー配合溶液に下記配合剤を添加し、40℃で低速ラボ攪拌機で均一になるまで混合し、ナノファイバー配合の油性クリームを作製した。被験者10人に対して、油性クリームを使用した時の官能評価を行ったところ、被験者全てにおいて、使用時の違和感がなく、塗布時の滑りが良好で感触も良好であるとのことであった。該クリームは肌のしっとり感が良好であり、汗による流れがなく、化粧

もちが良好であった。

[0208]	実施例4のナノファイバー配合溶液	10. 0wt%
	セタノール	5. 0wt%
	ラノリン	5. 0wt%
	ミリスチン酸プロピル	10. 0wt%
	流動パラフィン	27. 0wt%
	ワセリン	10. 0wt%
	親油性界面活性剤	4. 0wt%
	親水性界面活性剤	4. 0wt%
	パラフィン	1. 0wt%
	純水	24. 0wt%
	合計	100. 0wt%

#### 実施例16

##### ナノファイバー配合パックの例

実施例1で作製した2次叩解後のナノファイバーゲル状物に下記配合剤を添加し、40℃で低速ラボ攪拌機で均一になるまで混合し、ナノファイバー配合のパックを作製した。被験者10人に対して、パックを使用した時の官能評価を行ったところ、被験者全てにおいて、使用時の違和感がなく、塗布時の滑りが良好であり、感触も良好であった。また、パック中のナノファイバーが肌のしわスジ内にも入り込み、スジ内の取れにくい汚れや脂肪成分なども除去でき、さっぱり感があり、肌にツヤがでる効果があった。また、該汚れや脂肪分除去後に肌への保湿や栄養分供給(例えば、各種栄養成分の添加が可能)によって肌の荒れ防止や肌の回復に効果があった。更に、肌全体に保湿、保水効果があり、肌にしっとり感と潤いを与えるとのことであった。また、配合されたパックを少量スライドガラスに採取して、平均直径が0. 02  $\mu$  mの酸化チタン微粒子を観察したところ、酸化チタンの凝集はなく微細に分散されていた。

[0209]	実施例1のナノファイバーゲル状物	20. 0wt%
	プロピレングリコール	5. 0wt%
	グリセリン	5. 0wt%

ベントナイト	2. 0wt%
酸化チタン微粒子	1. 0wt%
純水	67. 0wt%
合計	100. 0wt%

#### 実施例17

##### ナノファイバーを乳液中で直接叩解する方法例

実施例1で得られた水分率100%のナノファイバー集合体短繊維1. 6g(乾燥時0. 8g)を採取し、さらに実施例13で用いた市販の乳液(資生堂製ザ・スキンケア ハイδροバランシングソフナー(商品名))を499. 5g添加し、(1)ラボミキサーで6000rpmで5分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した乳液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを乳液に戻しさらに(1)(2)の操作を7回繰り返した。この操作によって、約0. 1wt%濃度のナノファイバー乳液を得た。該乳液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0. 12wt%であった。さらに市販の乳液を添加し、0. 10wt%濃度のナノファイバー乳液を調整した。

[0210] 実施例13と同様に被験者10人に対して、乳液を使用した時の官能評価を行ったところ、被験者全てにおいて、使用時の違和感がなく、自然な感じがするとのことであった。さらに、ナノファイバーによる密閉力で、化粧使用後の肌のしっとり感が向上した。また、ナノファイバーを配合することによって、汗による流れが防止でき、化粧もちも向上した。

[0211]	実施例1のナノファイバー(純分)	0. 1wt%
	ザ・スキンケア ハイδροバランシングソフナー	99. 9wt%
	合計	100. 0wt%

#### 実施例18、19

##### ナノファイバーを有機溶媒に配合した配合溶液の例

実施例1で得られた水分率100%のナノファイバー集合体短繊維を50℃で12時間乾燥し、乾燥後のナノファイバー0. 8gを下記溶媒:エタノール(実施例18)、トルエン(実施例19)をそれぞれ499. 5gに投入し、(1)ラボミキサーで6000rpmで10分間溶媒中で直接混合分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過し、有機溶媒溶

液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを有機溶媒溶液に戻しさらに(1)(2)の操作を7回繰り返した。この操作によって、約0.1wt%濃度のナノファイバーを有機溶媒に配合した配合溶液を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で溶媒を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、それぞれ0.11wt%であった。さらにそれぞれの有機溶媒を添加し、0.10wt%濃度のナノファイバー配合溶液を調整した。該溶液中のナノファイバーは有機溶媒中でよく分散し、 $\phi$  mはそれぞれ61nm(実施例18)、62nm(実施例19)であり、Paについても両実施例とも100%であり、Pbは、それぞれ64%(実施例18)、63%(実施例19)であり、ナノファイバーを有機溶媒中で叩解しても、実施例1の水中での叩解と同様にナノファイバーを叩解できることがわかった。

[0212] 尚、ナノファイバーを配合したエタノール溶液(実施例18)は化粧品や塗料に、ナノファイバーを配合したトルエン溶液(実施例19)は塗料や接着剤用に使用することが可能である。

[0213]	実施例1のナノファイバー(純分)	0.1wt%
	エタノール(実施例18)	99.9wt%
	トルエン(実施例19)	99.9wt%
	合計	100.0wt%

#### 実施例20

##### ナノファイバー配合溶液の溶媒置換例

実施例1で作製したナノファイバー10wt%ゲル状物(水分率9倍=900%)を水分率1倍(100%)まで脱水したゲル状物200gを採取し、エタノール800g中に投入し、ラボ攪拌機で6000rpmで15分間攪拌した。これを溶媒率が1倍(100%)まで脱溶媒し、繊維の約8倍量のエタノールに再投入し、ラボ攪拌機で6000rpmで15分間攪拌した。この操作を5回繰り返し、残存水分率を0.1wt%以下にし、ナノファイバーをエタノールに配合した配合溶液1000gを得た(エタノール中の水分の残存率は用途によって、溶媒置換の回数で制御可能)。この方法によって、溶媒を水からエタノールに置換することができた。本方法は使用する有機溶媒の種類によってナノファイバーの凝集が起こり易いといった場合、ナノファイバーの分散や凝集状態を確認しながら

ら溶媒置換することが可能な方法であり、有機溶媒への馴染み性が低いナノファイバーの均一分散化に適した方法である。

[0214] 実施例21

ナノファイバー配合塗料の例

実施例19で得られた溶媒がトルエンであるナノファイバー配合溶液300gと溶媒がトルエンである市販のウレタン系塗料300gをラボニーダーで120rpmの条件で30℃、30分間攪拌し、ナノファイバーを配合した塗料を得た。得られた塗料は、刷毛による塗布時の伸びがよく、塗布加工がし易いものであった。また、塗布後の塗料のツヤがよく、塗布表面も繊維を添加してあるにもかかわらず滑らかであった。

実施例22

分散剤を添加したナノファイバー配合溶液の例(1)

実施例1で用いたN6と重量平均分子量12万、熔融粘度30Pa・s(240℃、剪断速度2432sec<sup>-1</sup>)、融点170℃のポリL乳酸(光学純度99.5%以上)を用い、N6の含有率を20wt%とし、混練温度を220℃として実施例1と同様に熔融混練し、ポリマーアロイチップを得た。

[0215] ここで、ポリL乳酸の重量平均分子量は以下のようにして求めた。すなわち、試料のクロロホルム溶液にTHF(テトラヒドロフラン)を混合し、測定溶液とした。これをWaters社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)Waters2690を用いて25℃で測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。なお、実施例1で用いたN6の剪断速度2432sec<sup>-1</sup>での熔融粘度は57Pa・sであった。また、このポリL乳酸の215℃、剪断速度1216sec<sup>-1</sup>での熔融粘度は86Pa・sであった。得られた高分子アロイチップを用いて、熔融温度230℃、紡糸温度230℃(口金面温度215℃)、紡糸速度3200m/分として実施例1と同様に熔融紡糸して未延伸糸を得た。

[0216] 得られた未延伸糸を延伸温度90℃、延伸倍率を1.5倍、熱セット温度130℃として実施例1と同様に延伸熱処理し、高分子アロイ繊維を得た。この高分子アロイ繊維は70dtex、36フィラメントであり、強度3.4cN/dtex、伸度38%、U%=0.7%であった。得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、ポリL乳酸が海、N6が島の海島構造を示し、島成分であるN6の数平均による直径は55nmであ

り、N6がナノのサイズで均一分散化した高分子アロイ繊維であった。この高分子アロイ繊維をカセ取りし、約13万dtexのカセ状のトウとした。この時、トウ外周を綿糸で結んで30cm毎に固定することで、脱海処理中にトウがバラバラになることを抑制した。そして、このトウの繊維密度が $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにカセ張力を調整し、図5の脱海装置にセットした。そしてこのトウを $98^\circ\text{C}$ 、3%水酸化ナトリウムで2時間処理し、海成分のポリL乳酸成分を除去し、ナノファイバーからなるトウを作製した。ここで得られたナノファイバートウの横断面をTEM観察したところ、全繊維に対するナノファイバーの面積比率は100%であり、単繊維数平均直径 $\phi_m$ は60nm、Paは100%であった。このトウをギロチンカッターで繊維長0.2mmにカットし、ナノファイバー短繊維を得た。

[0217] ナイアガラピータに約20リットルの水と該短繊維を30g投入し、繊維をそれぞれ10分間1次叩解した。1次叩解したナノファイバーの濾水度は152であった。この繊維を遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が12wt%の1次叩解繊維を250gを得た。この1次叩解繊維をPFI叩解装置で10分間2次叩解した後、脱水してナノファイバーの10wt%濃度の2次叩解繊維250gをそれぞれ得た。2次叩解したナノファイバーの濾水度は32であった。2次叩解後のナノファイバーの形態を評価するため、この10wt%濃度の2次叩解繊維を水でうすめ、0.01wt%のナノファイバー配合溶液を作製し、 $\phi_m$ 、Pa、Pbの評価を行ったところ、 $\phi_m$ が58nm、Paが100%、Pbが67%であった。

[0218] 得られた2次叩解後の10wt%ナノファイバーを1g採取し、水を999g添加し、(1)ラボミキサーで13900rpmで5分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を5回繰り返した。この操作によって、約0.01wt%濃度のナノファイバー配合溶液を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.01wt%であった。

[0219] このナノファイバー配合溶液に第一工業製薬(株)製の主成分がポリアクリル酸ソーダであるアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)を配合溶液に対して濃度が0.10wt%となるように添加し、ラボミキサーで攪拌して実施例22のナノ



ファイバー配合溶液を得た。この配合溶液中のナノファイバーの分散安定性を沈降時間で評価したところ、740分であった。また、この配合溶液の透明性は、78%であった。

#### 実施例23、24

分散剤を添加したナノファイバー配合溶液の例(2) 実施例22において得られたナノファイバーからなるトウを用い、繊維長0.5mmおよび繊維長1mmにカットしたナノファイバー短繊維を得た。実施例23においては、繊維長0.5mm、実施例24においては繊維長1mmのナノファイバー短繊維を用い、実施例22と同様の方法で叩解して2次叩解繊維を得た。2次叩解したナノファイバーの濾水度は実施例23においては43、実施例24においては58であった。引き続いて、実施例22と同様に溶液の濃度調製、ならびに分散剤を添加して、実施例23および24のナノファイバー配合溶液をそれぞれ得た。

この配合溶液中のナノファイバーの分散安定性を沈降時間で評価したところ、実施例23においては520分、実施例24においては410分であった。また、この配合溶液の透明性を評価したところ、実施例23においては70%、実施例24においては68%であった。

#### 実施例25、26

分散剤を添加したナノファイバー配合溶液の例(3) 実施例22において、実施例25では分散剤の添加濃度を10wt%、実施例26では0.01wt%とし、ナノファイバー配合溶液をそれぞれ得た。この配合溶液中のナノファイバーの分散安定性を沈降時間で評価したところ、実施例25では452分、実施例26においては627分であった。また、それぞれの配合溶液の透明性は、実施例25においては65%、実施例26においては83%であった。

#### [0220] 実施例27

分散剤を添加したナノファイバー配合溶液の例(4)

熔融粘度120Pa·s(262°C、121.6sec<sup>-1</sup>)、融点225°CのPBTと2エチルヘキシルアクリレートとを22%共重合したポリエスチレン(co-PS)PBTの含有率を20重量%とし、混練温度を240°Cとして実施例1と同様に熔融混練し、高分子アロイチップを得

た。

[0221] これを熔融温度260℃、紡糸温度260℃(口金面温度245℃)、単孔吐出量1.0g/分、紡糸速度1200m/分で実施例1と同様に熔融紡糸を行った。得られた未延伸糸を延伸温度100℃、延伸倍率を2.49倍とし、熱セット温度115℃として実施例1と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は161dtex、36フィラメントであり、強度1.4cN/dtex、伸度33%、U%=2.0%であった。得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、co-PSが海、共重合PETが島の海島構造を示し、共重合PETの数平均による直径は45nmであり、共重合PETがナノサイズで均一分散化した高分子アロイ繊維が得られた。この高分子アロイ繊維をトリクレンに浸漬することにより、海成分であるco-PSの99%以上を溶出した後に乾燥し、ギロチンカッターで0.5mmにカットして、PBTナノファイバー短繊維を得た。このカット繊維から実施例1と同様に2次叩解繊維を得た。この2次叩解後のPBTナノファイバーの繊維濃度は8wt%であり、濾水度は96であった。2次叩解後のナノファイバーの形態を評価するため、この10%wt濃度の2次叩解繊維を水でうすめ、0.01wt%のPBTナノファイバー配合溶液を作製し、 $\phi$ m、Pa、Pbの評価を行ったところ、 $\phi$ mが52nm、Paが100%、Pbが69%であった。

[0222] 得られた2次叩解繊維を1.3g採取し、水を998g添加し、(1)ラボミキサーで13900rpmで5分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を5回繰り返した。この操作によって、約0.01wt%濃度のPBTナノファイバー配合溶液を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.01wt%であった。

このナノファイバー配合溶液に第一工業製薬(株)製のノニオン系分散剤(ノイゲンEA-87:分子量10000)を配合溶液に対して濃度が0.10wt%となるように添加し、ラボミキサーで攪拌して実施例27のPBTナノファイバー配合溶液を得た。この配合溶液中のナノファイバーの分散安定性を沈降時間で評価したところ、669分であった。また、この配合溶液の透明性は、81%であった。

[0223] 実施例28

分散剤を添加したナノファイバー配合溶液の例(5)

溶融粘度 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $220^\circ\text{C}$ 、 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、融点 $162^\circ\text{C}$ のPP(20重量%)と実施例22のポリL乳酸(80重量%)とし、混練温度を $220^\circ\text{C}$ として実施例1と同様に溶融混練し、高分子アロイチップを得た。

[0224] これを溶融温度 $220^\circ\text{C}$ 、紡糸温度 $220^\circ\text{C}$ (口金面温度 $205^\circ\text{C}$ )、単孔吐出量 $2.0\text{g}/\text{分}$ 、紡糸速度 $1200\text{m}/\text{分}$ で実施例1と同様に溶融紡糸を行った。得られた未延伸糸を延伸温度 $90^\circ\text{C}$ 、延伸倍率を2.0倍とし、熱セット温度 $130^\circ\text{C}$ として実施例1と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は $101\text{dtex}$ 、12フィラメントであり、強度 $2.0\text{cN}/\text{dtex}$ 、伸度47%であった。

[0225] 得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、ポリL乳酸が海、PPが島の海島構造を示し、PPの数平均による直径は $150\text{nm}$ であり、PPがナノサイズで均一分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

[0226] 得られた高分子アロイ繊維を $98^\circ\text{C}$ の3%水酸化ナトリウム水溶液にて2時間浸漬することで、高分子アロイ繊維中のポリL乳酸成分の99%以上を加水分解除去し、酢酸で中和後、水洗、乾燥し、ギロチンカッターで $0.8\text{mm}$ 長に切断して、PPナノファイバー短繊維を得た。この短繊維から実施例1と同様に2次叩解繊維を得た。この2次叩解後のPPナノファイバーの繊維濃度は6wt%であり、濾水度は104であった。2次叩解後のナノファイバーの形態を評価するため、この10wt%濃度の2次叩解繊維を水でうすめ、0.01wt%のPPナノファイバー配合溶液を作製し、 $\phi m$ 、Pa、Pbの評価を行ったところ、 $\phi m$ が $154\text{nm}$ 、Paが100%、Pbが69%であった。

[0227] 得られた2次叩解繊維を1.7g採取し、水を998g添加し、(1)ラボミキサーで13900rpmで5分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を5回繰り返した。この操作によって、約0.01wt%濃度のPPナノファイバー配合溶液を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.01wt%であった。

このナノファイバー配合溶液に第一工業製薬(株)製のノニオン系分散剤(ノイゲンEA-87:分子量10000)を配合溶液に対して濃度が0.10wt%となるように添加し、

攪拌して実施例27のPPナノファイバー配合溶液を得た。この配合溶液中のナノファイバーの分散安定性を沈降時間で評価したところ、597分であった。また、この配合溶液の透明性は、72%であった。 実施例29

ナノファイバー合成紙の例(1)

熔融粘度53Pa・s(262℃、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点220℃のN6(20重量%)と熔融粘度310Pa・s(262℃、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点225℃のイソフタル酸を8mol%、ビスフェノールAを4mol%共重合した融点225℃の共重合PET(80重量%)を2軸押し出し混練機で260℃で混練してb\*値=4の高分子アロイチップを得た。なお、この共重合PETの262℃、1216sec<sup>-1</sup>での熔融粘度は180Pa・sであった。このときの混練条件は以下のとおりであった。

[0228] スクリュー型式:同方向完全噛合型 2条ネジ

スクリュー :直径37mm、有効長さ1670mm、L/D=45.1

混練部長さはスクリュー有効長さの28%

混練部はスクリュー有効長さの1/3より吐出側に位置させた。

[0229] 途中3個所のバックフロー部有り

高分子供給 :N6と共重合PETを別々に計量し、別々に混練機に供給した。

[0230] 温度 :260℃

ベント :2個所

熔融紡糸に用いた熔融紡糸装置のモデル図を図1に示した。同図において、1はホッパー、2は熔融部、3はスピンドブロック、4は紡糸パック、5は口金、6はチムニー、7は熔融吐出された糸条、8は集束給油ガイド、9は第1引き取りローラー、10は第2引き取りローラー、11は巻き取り糸である。この高分子アロイチップを275℃の熔融部2で熔融し、紡糸温度280℃のスピンドブロック3に導いた。そして、限界濾過径15μmの金属不織布で高分子アロイ熔融体を濾過した後、口金面温度262℃とした口金5から熔融紡糸した。この時、口金としては吐出孔上部に直径0.3mmの計量部を備えた、吐出孔径が0.7mm、吐出孔長が1.75mmのものを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は2.9g/分とした。さらに、口金下面から冷却開始点(チムニー6の上端部)までの距離は9cmであった。吐出された糸条は20℃の冷却風で1mに

わたって冷却固化され、口金5から1.8m下方に設置した給油ガイド8で給油された後、非加熱の第1引取ローラー9および第2引取ローラー10を介して900m/分で巻取られた。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第1ホットローラーの温度を98℃、第2ホットローラーの温度を130℃として延伸熱処理した。この時、第1ホットローラーと第2ホットローラー間の延伸倍率を3.2倍とした。

得られた高分子アロイ繊維は120dtex、12フィラメント、強度4.0cN/dtex、伸度35%、U%=1.7%の優れた特性を示した。また、得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、N6が島成分(丸い部分)、共重合PETが海(他の部分)の海島成分構造を示し(図2参照)、島成分N6の直径は53nmであり、N6が超微分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

- [0231] 得られた120dtex、12フィラメントの「高分子アロイ繊維」をギロチンカッターで2mにカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を98℃、10%水酸化ナトリウムで1時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去した後、フィルターで濾過し、さらに、含水率が約100%になるまで遠心分離器で脱水し短繊維を得た。得られた短繊維を水洗と脱水を5回繰返し、水酸化ナトリウムを除去してナノファイバー短繊維を得た。ここで得られたN6ナノファイバー短繊維の横断面をTEM観察したところ、単繊維数平均直径 $\phi$  mは57nm、この時のN6ナノファイバー短繊維のL/Dは約35000であった。

ナイアガラビータに約20リットルの水と30gのナノファイバー短繊維を投入し、繊維を10分間1次叩解した。1次叩解したナノファイバーの濾水度は362であった。この繊維を遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が12wt%の1次叩解繊維を250g得た。この1次叩解繊維をPFI叩解装置で10分間2次叩解した後に脱水して、繊維濃度が10wt%のナノファイバー2次叩解繊維を得た。2次叩解したナノファイバーの濾水度は64であった。

- [0232] さらに、2次叩解繊維5.5gと第一工業製薬性のアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)0.5gを1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を熊谷理機製の実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に

入れ、水を追加し20リットルの調整溶液とした。事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角のアドバンテック(株)製濾紙#2( $5\mu\text{m}$ )上に調整溶液を抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥後、濾紙からシートを剥離した後、さらに再乾燥し、ナノファイバーのみからなる合成紙を得た。

[0233] 得られた合成紙の表面をSEM観察した結果を図3に示すが、従来の合成繊維の合成紙とは異なり、ナノファイバーが1本1本まで分散した合成紙が得られた。得られた合成紙は、厚みが非常に薄い、ピンホールがなく、均一な合成紙であった。合成紙中のナノファイバーの単繊維直径の分布を表8に示したが、ナノファイバーの単繊維数平均直径 $\phi\text{m}$ は57nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは64%であり、繊維直径のバラツキが非常に少なく、均一なものであった。また、合成紙の目付も $8.4\text{g}/\text{m}^2$ と非常に小さく、厚みも $30\mu\text{m}$ と薄いナノファイバー合成紙が得られた。また、ナノファイバー100%であったが、ナノファイバー同士の凝集力や交絡の強さによって、バインダーがなくても良好に抄紙することができた。得られたナノファイバー合成紙は、厚みが非常に薄い、強度が $2.2\text{N}/\text{cm}$ 、伸度が12%と実用的に問題がないものが得られた。また、得られた合成紙は、単繊維直径の小さなナノファイバーが均一に分散されているため、孔面積も $0.0033\mu\text{m}^2$ と小さく均一であった。孔面積はS項に記載の測定法によって測定したが、孔面積を測定するのに必要のない余分な繊維を削除するための画像処理条件としては、最高平均輝度Lhは、91.6であり、その50%である消去輝度レベルは45.8%であり、その時の測定画像を図4に示した。本実施例の合成紙は、このような微細な孔面積を有し、さらにナノファイバーの分散性、均一性が良好なことから、大きなピンホールがなく、 $50\mu\text{m}$ 以上のピンホールは0であり、通気量も $0.35\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ と小さく、気体の遮蔽力が高い合成紙が得られた。また、表面平滑度も1660秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

[0234] また、通常のパルプを使用した市販紙の密度は $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 程度であるのに対して、本実施例のナノファイバー合成紙の密度は $0.28\text{g}/\text{cm}^3$ とナノファイバーの凝集力が大きく、分散が困難であるにもかかわらず、比較的低密度な合成紙が得られた。これは、本発明のナノファイバー合成紙の製法によって、ナノファイバーが良く分

散したためだと考えられる。今回得られたナノファイバー合成紙では、抄紙後に水分を除去するために加圧や乾燥処理は行ったが、合成紙分野で一般的に行なわれている密度や強度を改善するための単純加圧や熱プレスなどの加工はしていないので、このような加工を施すことにより、目的や用途に応じてこれらの特性を調整できる可能性がある。また、本実施例のナノファイバー合成紙の吸湿率( $\Delta$ MR)を測定したところ、6.4%と比較例18の従来の極細繊維からなる合成紙の2.8%に比較し、優れた吸湿特性を示した。

[0235] 実施例30

ナノファイバー合成紙の例(2)

ベース材としてスクリーン紗を使用する場合のナノファイバー合成紙の例を示す。

[0236] 実施例29で得られた2次叩解繊維5.5gと第一工業製薬性のアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)0.5gを1リットルの水と共に離解機に入れ5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの調整溶液とした。事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角の「スクリーン紗(PET製、繊維直径70 $\mu$ m、孔径80 $\mu$ m角)」上にこの調整溶液を抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥後、ナノファイバーとスクリーン紗を剥離しようとしたが剥離できず、スクリーン紗をベース基材としたナノファイバー合成紙を得た。

[0237] 得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、スクリーン紗の格子の中央部では実施例29と同様に、ナノファイバーが1本1本まで分散していた。しかし、そのナノファイバーは、スクリーン紗の格子を形成しているモノフィラメントの近くでは、そのモノフィラメントにしっかり絡みついているのが観察された。この合成紙中のナノファイバーの単繊維数平均直径 $\phi$ mは58nmであり、単繊維比率の和Paは100%、単繊維直径の集中度指数Pbは66%であった。ナノファイバーがスクリーン紗のモノフィラメントに絡みついたり、ナノファイバー同士の凝集力やそれぞれの交絡の強さによって、バインダーを使用していなくても、ナノファイバーがスクリーン紗から脱落することはなく良好に抄紙することができた。本実施例のナノファイバー合成紙では、スクリーン紗の格子部分の中央部に存在するナノファイバーも均一に分散しており、その部分に大きなピンホールや破れはなく、十分な強度を保持していた。得られた合成紙は、スクリー

ン紗をベースにナノファイバーと一体化しており、この合成紙の総目付は $45.6\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みは $102\mu\text{m}$ 、密度は $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ であった。この合成紙からスクリーン紗部分(目付 $37.4\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $70\mu\text{m}$ 、密度が $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ )を除去して考えた場合、ナノファイバーのみの目付は $8.2\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みは $32\mu\text{m}$ 、密度が $0.26\text{g}/\text{cm}^3$ であり、本実施例のナノファイバーのみの部分は、ほぼ実施例29のナノファイバー100%の合成紙と同程度であった。即ち、ナノファイバー合成紙がスクリーン紗上に形成され、複合化したものである。ベース材料としてスクリーン紗は使用しているが、バインダーを使用することもなく、ナノファイバー複合合成紙を得ることができた。得られた複合合成紙は、ナノファイバーとスクリーン紗が一体化しているが、スクリーン紗の格子部分に存在するナノファイバーの密度は、実施例29のナノファイバー合成紙の場合と同程度であると考えられる。さらにこの複合合成紙は、スクリーン紗による補強効果で強度は約 $91.2\text{N}/\text{cm}$ 、伸度34%であるが、実際にはスクリーン紗の格子部分に存在するナノファイバーは実施例29と同様に、伸度が10数%程度なので、強い力で引張ると破損するが、取扱う上では実施例29の合成紙より容易である。また、この複合合成紙は、ナノファイバーの単繊維直径が均一なことによって、孔面積も均一であり、その値は $0.0045\mu\text{m}^2$ と非常に小さく、さらに、非常に厚みが薄い大きな孔やピンホールはなく、 $50\mu\text{m}$ 以上のピンホールは0であり、均一に抄紙加工されているため、その通気量は $0.27(\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec})$ と非常に少ないものであった。また、表面平滑度も830秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。本実施例のナノファイバー合成紙は、抄紙後に水分を除去するために加圧や乾燥処理をしたが、密度や強度を向上させるための、単純加圧や熱プレスなどの加工はしていないので、このような加工を施すことによって、目的や用途に応じてこれらの特性を調整できる可能性がある。本実施例のナノファイバー複合合成紙の吸湿率( $\Delta\text{MR}$ )を測定したところ、5.7%と比較例18の従来の極細繊維からなる合成紙の2.8%に比較し、優れた吸湿特性を示した。

[0238] 実施例31

ナノファイバー合成紙の例(3)

本実施例では、ナノファイバーと直径 $2\mu\text{m}$ のN6極細繊維を混抄した合成紙につ



いて説明する。

[0239] 実施例29で得られた2次叩解繊維16.6gと2mmにカットした単繊維数平均直径2  $\mu\text{m}$ のN6極細繊維を0.42gと第一工業製薬性のアニオン系分散剤(シャロールA N-103P:分子量10000)0.5gを1リットルの水と共に離解機に入れ5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調整溶液とした。この調整溶液を抄紙用金網ネット上に直接抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥し、目付32.3g/ $\text{m}^2$ のナノファイバー80%、N6極細繊維20%が混合した混抄タイプの合成紙を得た。

[0240] 得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、ナノファイバーの単繊維数平均直径 $\phi\text{m}$ は59nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは65%であった。得られたナノファイバー合成紙は、ナノファイバー成分が80%であったが、抄紙性も良好であり、目付も32.3g/ $\text{m}^2$ と極細繊維と混抄した合成紙ではあったが、厚みが薄く、強度的にも1.5N/cm、伸度7.3%と実用的に問題がないものが得られた。また、SEMによる表面観察を行なったところ、極細繊維の中でナノファイバーは若干繊維同士が絡み合った部分も存在しているが、大部分は1本1本までバラバラになって分散しており、ナノファイバーが均一に分散された混抄合成紙が得られた。また、ナノファイバーがその直径よりも太い極細繊維を骨材として、蜘蛛の巣のように広がることによって空間が確保され、実施例30に比較して、厚みは154  $\mu\text{m}$ と嵩高になり、密度も0.21g/ $\text{cm}^3$ とやや低減したため、通気量は実施例30と比較して11cc/ $\text{cm}^2$  /secとかなり多くすることができ、本実施例の混抄合成紙は通気性を必要とする分野への利用が可能であると考えられる。また、孔面積も0.0113  $\mu\text{m}^2$ に増加したが、粗大な孔やピンホールはなく、50  $\mu\text{m}$ 以上のピンホールは0であった。また、表面平滑度も320秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。今回得られたナノファイバー混抄合成紙は、抄紙後に水分を除去するために加圧や乾燥処理をしたが、密度や強度を改善するための、単純加圧や熱プレスなどの加工はしていないので、目的や用途に応じてこれらの特性を調整できる可能性がある。また、このナノファイバー混抄合成紙の吸湿率( $\Delta\text{MR}$ )を測定したところ、5.1%と比較例18の従来の極細繊維からなる合成紙の2.8%に比較して、優れた吸湿特性を

示した。

[0241] 実施例32

ナノファイバー合成紙の例(4)

本実施例は、ナノファイバーを5wt%以下混抄する場合について説明する。

[0242] 単繊維数平均直径が $2\mu\text{m}$ のN6極細繊維とパルプバインダーが主材の合成紙に少量のナノファイバーを混抄したナノファイバー合成紙を作製する。実施例29と同様にして得られた2次叩解繊維0.50g、濾水度450の木材パルプ0.22g、単繊維数平均直径が $2\mu\text{m}$ のN6極細繊維を1.80g、さらに第一工業製薬製アニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)と1リットルの水を離解機に入れ5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調整溶液とした。この調整溶液を抄紙用金網ネット上に直接抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥し、ナノファイバー2.4%、極細繊維87%、木材パルプ10.6%の混率からなる混抄合成紙を得た。

[0243] 得られた合成紙の表面をSEMで観察した結果、この合成紙中のナノファイバーの単繊維数平均直径 $\phi\text{m}$ は59nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは63%であった。木材パルプがバインダーとして存在しているので、ナノファイバーが少なくとも良好に抄紙が可能で、目付が $31.6\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みが $243\mu\text{m}$ 、強度が $3.1\text{N}/\text{cm}$ 、伸度が15%の混抄合成紙を得ることができた。本実施例で得られた混抄合成紙は、ナノファイバーを極細繊維内の空間に広がった状態で分散したために、抄紙後の水分を除去するための加圧も小さくした後、乾燥処理した。また、SEMによる表面観察によれば、本実施例では混抄合成紙中にナノファイバーの存在比率が少ないため、実施例31と比較し、繊維同士の絡み合いが少なく、1本1本までバラバラになって分散しており、ナノファイバーが均一に分散した混抄合成紙であった。さらに、実施例31と比較して、ナノファイバーの量が非常に少ないため、密度も $0.13\text{g}/\text{cm}^3$ と低密度であり、孔面積も $0.0470\mu\text{m}^2$ に増加し、また大きな孔やピンホールはなく、 $50\mu\text{m}$ 以上のピンホールは0であった。また、表面平滑度は220秒であった。

この混抄合成紙はガスや液体などの流体に対する透過抵抗が少なく、これら流体中

の有用成分の分離や吸着、微粒子や異物の除去などの基材として有用である。本実施例の混抄合成紙の通気量は実施例31と比較して $34\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ とかなり通気量を大きくすることができた。このN6ナノファイバー合成紙は通気量が高いために、エアフィルターに好適なものであった。さらに、このN6ナノファイバー紙の表面にはナノレベルの細孔を多数含んでおり、液体の透過抵抗も小さいと考えられることから、このままでも液体フィルターや2次電池やキャパシター用セパレーターなどに好適であった。

[0244] 実施例33

ナノファイバー合成紙の例(5)

本実施例では、低目付のナノファイバー合成紙について説明する。

[0245] 実施例29と同様にして得られた2次叩解繊維1.5gと第一工業製薬製のアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)0.5gを1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調整溶液とした。この調整溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角のスクリーン紗(PET製、繊維直径 $70\mu\text{m}$ 、孔径 $80\mu\text{m}$ 角)上に抄紙し、ローラーで脱水、ドラム式乾燥機で乾燥後、ナノファイバーとスクリーン紗を剥離しようとしたが剥離できず、スクリーン紗をベース基材としたナノファイバー合成紙を得た。

[0246] 得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、該合成紙のナノファイバーの単繊維数平均直径 $\phi\text{m}$ は57nmであり、単繊維比率の和 $P_a$ は100%であり、単繊維直径の集中度指数 $P_b$ は73%であった。この複合合成紙全体は、スクリーン紗をベースにしているため、目付が $39.5\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みが $78\mu\text{m}$ 、密度が $0.51\text{g}/\text{cm}^3$ 、強度が $91.2\text{N}/\text{cm}$ 、伸度が34%の合成紙であった。この合成紙からスクリーン紗(目付 $37.4\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $70\mu\text{m}$ 、密度が $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ )を除去したナノファイバーのみの目付は $2.1\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みが $8.0\mu\text{m}$ 、密度が $0.26\text{g}/\text{cm}^3$ であり、ナノファイバーのみの目付としては $2.1\text{g}/\text{m}^2$ と厚みとしても非常に薄くすることができた。通常の乾式不織布では $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下のシートを作製することは非常に困難であるが、ナノファイバーの場合、繊維の本数が多くカバー率が高いので、従来にない薄い合成紙の作

製も可能であった。また、ナノファイバーは、スクリーン紗の格子部分(繊維直径70  $\mu$  m、孔径80  $\mu$  m角)全体に均一に蜘蛛の巣のように非常に薄く絡みついているが、ややピンホールが観測され、50  $\mu$  m以上のピンホールは2個/ $\text{cm}^2$ であった。ピンホールがなく、地合が良好な部分をサンプリングして通気量を測定した結果、0.66cc/ $\text{cm}^2$  /secと実施例30と比較してやや通気量が増加したが、これは若干存在するピンホールの影響によるものだと考えられる。孔面積は0.0042  $\mu\text{m}^2$ と実施例30と比較して増大した。また、表面平滑度は430秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

この合成紙の強度は、全体としてはスクリーン紗によって補強されているため、強度的な問題がなく取扱いは容易であった。また、格子部分間に存在するナノファイバーも大きな力が働かなければ破れるなどの問題は全くなかった。

[0247] 実施例34

ナノファイバー合成紙の例(6)

単繊維数平均直径が114nmのナノファイバー合成紙について説明する。

N6を熔融粘度500Pa $\cdot$ s(262 $^{\circ}$ C、剪断速度121.6sec $^{-1}$ )、融点220 $^{\circ}$ CのN6(混合率50重量%)に変更して、実施例29と同様に熔融紡糸を行った。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れは1回であった。そして、これをやはり実施例29と同様に延伸・熱処理して128dtex、36フィラメント、強度4.3cN/dtex、伸度37%、U%=2.5%の優れた特性を有する高分子アロイ繊維を得た。得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例29と同様に共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は110nmであり、N6が超微分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

[0248] 得られた128dtex、36フィラメントの「高分子アロイ繊維」をギロチンカッターで2mmにカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を98 $^{\circ}$ C、10%の水酸化ナトリウムで1時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去した後、フィルターで濾過して、さらに、含水率が約100%まで遠心分離器で脱水し、短繊維を得た。

得られた短繊維を水洗と脱水を5回繰返した後、水酸化ナトリウムを除去し、ナノファイバー短繊維を得た。ここで得られたN6ナノファイバー短繊維の横断面をTEM観

察したところ、単繊維数平均直径  $\phi$  m は 114nm であり、この時の N6 ナノファイバー短繊維の  $L/D$  は約 17500 であった。

ナイアガラビータの容器に約 20 リットルの水と 30g の該短繊維を投入し、繊維を 10 分間 1 次叩解した。得られた繊維から遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が 10% の 1 次叩解繊維を得た。この 1 次叩解繊維を PFI 叩解装置で 10 分間 2 次叩解した後、脱水して、繊維濃度が 10wt% のナノファイバー 2 次叩解繊維を得た。さらに、この 2 次叩解繊維 5.5g と第一工業製薬製のアニオン系分散剤 (シャロール AN-103P: 分子量 10000) 0.5g を 1 リットルの水と共に離解機に入れ、5 分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機 (角形シートマシン) の容器に入れ、水を追加して 20 リットルの調製溶液とした。調製溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた 25cm 角のスクリーン紗 (繊維直径 70  $\mu$  m、孔径 80  $\mu$  m 角) 上に抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥後、ナノファイバーとスクリーン紗を剥離しようとしたが剥離できず、スクリーン紗をベース基材としたナノファイバー合成紙を得た。

- [0249] 得られた合成紙の表面を SEM 観察した結果、単繊維数平均直径  $\phi$  m は 114nm であり、単繊維比率の和  $P_a$  は 98% であり、単繊維直径の集中度指数  $P_b$  は 58% であった。得られたナノファイバー合成紙は、スクリーン紗上に問題なく抄紙することができた。また、SEM 表面観察の結果、実施例 29 と同様にナノファイバーは 1 本 1 本までバラバラになっており、ナノファイバーが均一に分散された合成紙が得られた。得られた合成紙全体は、スクリーン紗をベースにしているため、目付が 46.9g/m<sup>2</sup>、厚みが 111  $\mu$  m、密度が 0.42g/cm<sup>3</sup>、強度が 91.2N/cm、伸度が 34% の合成紙であった。この合成紙からスクリーン紗 (目付 37.4g/m<sup>2</sup>、厚み 70  $\mu$  m、密度が 0.53g/cm<sup>3</sup>) を除去したナノファイバーのみの目付は 8.7g/m<sup>2</sup>、厚みが 41  $\mu$  m、密度が 0.21g/cm<sup>3</sup> であり、地合の均一なナノファイバー合成紙であった。また、ナノファイバーが均一に分散しているため、大きな孔やピンホールがなく、50  $\mu$  m 以上のピンホールは 0 であった。また、表面平滑度も 1180 秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

通気量も実施例 29 と同様に 0.63cc/cm<sup>2</sup>/sec と小さく、気体の遮蔽力が高い合成紙が得られたが、実施例 30 と比較して若干通気量は増加した。これは、本実施例

で得られた合成紙の孔面積が実施例29に比較し、 $0.0084 \mu\text{m}^2$ に増大し、密度も $0.21\text{g}/\text{cm}^3$ と低密度になったためである。また、ナノファイバーの単繊維数平均直径が実施例29と比較して大きいために、ナノファイバーの分散性が向上し、繊維同士が密着した部分が実施例29と比べて少ないためだと考えられる。

[0250] 実施例35

ナノファイバー合成紙の例(7)

以下に、単繊維数平均直径 $2 \mu\text{m}$ のN6極細繊維からなる合成紙とナノファイバーからなる合成紙との複合合成紙について説明する。

[0251] 最初に極細繊維からなる合成紙を単繊維直径 $2 \mu\text{m}$ のN6極細繊維とパルプバインダーから作製する。N6極細繊維を2mmにカットし、濾水度が350になるまで叩解したN6極細繊維1.85gと濾水度が450の木材パルプ0.22gと第一工業製薬性のアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)を1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調製溶液とした。この調製溶液を抄紙用金網ネット上に直接抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥し、N6極細繊維と木材パルプのバインダーからなる合成紙を得た。この極細繊維からなる合成紙は目付が $33.4\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みが $242 \mu\text{m}$ 、密度が $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた極細繊維からなる合成紙を実施例29の実験用抄紙機(角形シートマシン)の金網上にのせたスクリーン紗の代わりにフィルターとして用いた。実施例29の離解機中で分散したナノファイバー分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調製溶液とした。この調製溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角のN6極細繊維合成紙上に抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥し、極細繊維の上に、ナノファイバーが積層された複合合成紙を得た。予め抄紙したN6極細繊維を基材にしているので、ナノファイバーをその基材表面や内部に分散させるようにナノファイバーを抄紙すればよく、良好に抄紙可能であった。

[0252] 得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、この合成紙中のナノファイバーは単繊維数平均直径 $\phi\text{m}$ が57nm、単繊維比率の和Paは99%、単繊維直径の集中度指数Pbは72%であった。得られた複合合成紙の総目付は $42.2\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みが28

5  $\mu\text{m}$ 、強度が3.2N/cm、伸度が16%であった。単に、ナノファイバーが極細繊維合成紙上に積層したと仮定すれば、複合合成紙とN6極細繊維合成紙部分のみとの差がナノファイバーのみの部分になるので、複合合成紙中のナノファイバーのみの目付は8.8g/m<sup>2</sup>、厚みは43  $\mu\text{m}$ 、密度は0.20g/cm<sup>3</sup>である。実際には、本実施例で得られた複合合成紙ではナノファイバーがN6極細繊維内の空間に広がっている。このような構成の複合合成紙を得るため、予め、N6極細繊維合成紙の密度を小さく設定することによって、ナノファイバーを極細繊維間によりよく分散することができる。また、本実施例の複合合成紙は50  $\mu\text{m}$ 以上のピンホールは0であり、表面平滑度は560秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

本実施例の複合合成紙は密度が0.15g/cm<sup>3</sup>と低く、孔面積も0.0174  $\mu\text{m}^2$ と大きいので、通気量は実施例31に比較して、23cc/cm<sup>2</sup>/secとかなり通気量を大きくすることができた。この複合合成紙はガスや液体などの流体に対する透過抵抗が少なく、該流体中などからの有用成分の分離や吸着、微粒子や異物の除去などの基材として有用であり、この複合合成紙をブリーツ加工やコルゲート加工などにより合成紙成型品とすることで、各種フィルター濾材とすることができる。

[0253] 実施例36

ナノファイバー合成紙の例(8)

メルトブロー不織布とナノファイバー合成紙との複合合成紙について説明する。

- [0254] メルトブロー法で作製した単繊維数平均直径が3  $\mu\text{m}$ のPPメルトブロー不織布(目付30g/m<sup>2</sup>、厚み130  $\mu\text{m}$ 、密度0.231g/cm<sup>3</sup>)を抄紙用のフィルターとして用い、実施例33と同様にこの不織布上にナノファイバーの調製溶液を抄紙し、PPメルトブロー不織布とナノファイバーとの複合合成紙を得た。

- [0255] 得られた複合合成紙の表面をSEMで観察した結果、ナノファイバーの単繊維数平均直径  $\phi\text{m}$ は57nm、単繊維比率の和Paは99%、単繊維直径の集中度指数Pbは63%であった。また、得られた複合合成紙は総目付が35.6g/m<sup>2</sup>、厚みが160  $\mu\text{m}$ 、強度が3.5N/cm、伸度が43%であった。単に、ナノファイバーをPPメルトブロー不織布上に積層したとすれば、複合合成紙全体とメルトブロー不織布のみの部分との差がナノファイバー部分になるので、ナノファイバーのみの目付は5.6g/m<sup>2</sup>、

厚み $30\mu\text{m}$ 、密度 $0.19\text{g}/\text{cm}^3$ である。このように、PPメルトブロー不織布を利用し、実施例35と同様に極細繊維の空間にナノファイバーを均一に分散することができた。このため、この複合合成紙の密度は $0.23\text{g}/\text{cm}^3$ と低くなり、孔面積も $0.0153\mu\text{m}^2$ と大きいと、通気量は実施例31に比較して $15\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ とかなり通気量を大きくすることができた。また、本実施例の複合合成紙は $50\mu\text{m}$ 以上のピンホールは $1\text{個}/\text{cm}^2$ であり、表面平滑度は380秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

実施例35に比較して、PPメルトブロー不織布の繊維直径が太く、見かけ上の密度は高いが、PPメルトブロー不織布中の極細繊維の本数が少ないために、その孔は実施例35と大きな差がなかった。本実施例の合成紙はガスや液体などの流体に対する透過抵抗が小さく、該流体中などからの有用成分の分離や吸着、微粒子や異物の除去などに用いる基材として有用であり、この複合合成紙をプリーツ加工やコルゲート加工などにより合成紙成型品とすることで、各種フィルター濾材とすることができる。

[0256] 実施例37

ナノファイバー合成紙の例(9)

高分子アロイ繊維を先脱海した後にカット加工するナノファイバー合成紙について説明する。

実施例29と同様な方法で高分子アロイ繊維を得た。得られた120dtex、12フィラメントの高分子アロイ繊維を約13万dtexのカセにして、10%の水酸化ナトリウムで98℃、1時間処理して海成分のポリエステル成分を除去後、水洗して乾燥した。得られたナノファイバーのカセをギロチンカッターで2mmにカットしてナノファイバー短繊維を得た。さらに、得られた短繊維を実施例30と同様に調製溶液とした後に抄紙して、ナノファイバーとスクリーン紗が一体化したナノファイバー合成紙を得た。

[0257] 得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、単繊維数平均直径 $\phi\text{m}$ は59nmであり、単繊維比率の和 $\text{Pa}$ は98%であり、単繊維直径の集中度指数 $\text{Pb}$ は71%であった。この合成紙はスクリーン紗をベースにしているため、総目付が $46.5\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みが $108\mu\text{m}$ 、密度が $0.44\text{g}/\text{cm}^3$ 、強度が $91.2\text{N}/\text{cm}$ 、伸度が34%であった。この合成紙からスクリーン紗(目付 $37.4\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $70\mu\text{m}$ 、密度が $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ )



を除去した場合、ナノファイバーのみの目付は $9.1\text{ g/m}^2$ 、厚みは $38\text{ }\mu\text{ m}$ であり、実施例30と同程度のナノファイバー合成紙であった。この合成紙の孔面積は、 $0.0051\text{ }\mu\text{ m}^2$ と小さく、密度も $0.24\text{ g/cm}^3$ であり、通気量を測定した結果、 $0.33\text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ と小さく、実施例30と同様に気体の遮蔽力が高いナノファイバー合成紙が得られた。また、本実施例の合成紙は $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以上のピンホールは0であり、表面平滑度は900秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

[0258] 实施例38

### ナノファイバー合成紙の例(10)

海成分がPLAの高分子アロイ繊維からナノファイバー合成紙を得る場合について説明する。

[0259] 実施例29で用いたN6と重量平均分子量12万、溶融粘度30Pa・s(240℃、2432 sec<sup>-1</sup>)、融点170℃のポリL乳酸(光学純度99.5%以上)を用い、N6の含有率を20重量%とし、混練温度を220℃として実施例29と同様に溶融混練し、b\*値=3の高分子アロイチップを得た。なお、ポリL乳酸の重量平均分子量は以下のようにして求めた。試料のクロロホルム溶液にTHF(テトラヒドロフラン)を混合し、測定溶液とした。これをWaters社製ゲルパーミテーションクロマトグラフィー(GPC)Waters2690を用いて25℃で測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。なお、実施例30で用いたN6の240℃、2432sec<sup>-1</sup>での溶融粘度は57Pa・sであった。また、このポリL乳酸の215℃、1216sec<sup>-1</sup>での溶融粘度は86Pa・sであった。

[0260] これを溶融温度230℃、紡糸温度230℃(口金面温度215℃)、紡糸速度3500m／分で実施例29と同様に溶融紡糸を行った。この時、口金として口金孔径0.3mm、孔長0.55mmの通常の紡糸口金を使用した。が、バラス現象はほとんど観察されず、実施例29に比べても大幅に紡糸性が向上し、120時間の連続紡糸での糸切れは0回であった。この時の単孔吐出量は0.94g／分とした。これにより、92dtex、36フィラメントの高配向未延伸糸を得たが、この強度は2.4cN／dtex、伸度90%、沸騰水収縮率43%、U%=0.7%と高配向未延伸糸として極めて優れたものであった。特に、実施例29に比べてバラスが大幅に減少したのに伴い、糸斑が大幅に改善された。

[0261] この高配向未延伸糸を延伸温度90℃、延伸倍率1.39倍、熱セット温度130℃として実施例29と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は67dtex、36フィラメントであり、強度3.6cN/dtex、伸度40%、沸騰水収縮率9%、 $U\% = 0.7\%$ の優れた特性を示した。得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、ポリ乳酸が海(薄い部分)、N6が島(濃い部分)の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は55nmであり、N6がナノサイズで均一分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

[0262] 得られた67dtex、36フィラメントの「高分子アロイ繊維」を2220dtexに集束した後、ギロチンカッターで2mmにカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を98℃、1%水酸化ナトリウムで1時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去した後、フィルターで濾過し、さらに、含水率が約100%になるまで遠心分離器で脱水して短繊維を得た。このように、海成分を実施例29の共重合PETから本実施例のPLAに変更したことによって、水酸化ナトリウムの濃度を10%から1%に非常に低濃度化することが可能になった。その後、実施例29と同様に叩解、抄紙を行い、ナノファイバー100%の合成紙を得た。

得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、実施例29と同様に、均一な直径のナノファイバーが1本1本まで分散した合成紙が得られた。また、ナノファイバーの単繊維数平均直径 $\phi_m$ は56nmであり、単繊維比率の和 $Pa$ は100%であり、単繊維直径の集中度指数 $Pb$ は62%であり、繊維直径が非常に均一で、合成紙の目付も $8.4\text{g}/\text{m}^2$ と非常に小さく、厚みも $34\mu\text{m}$ と薄いナノファイバー合成紙が得られた。また、実施例29と同様にバインダーがなくても良好に抄紙することができた。得られたナノファイバー合成紙は、目付が $8.4\text{g}/\text{m}^2$ と非常に厚みが薄いものであったが、強度的にも $2.0\text{N}/\text{cm}$ 、伸度が13%と実用的に問題がないものが得られた。また、この合成紙は、均一な単繊維直径のナノファイバーが合成紙中に均一に分散しているため、孔面積も $0.0037\mu\text{m}^2$ と小さいものであった。孔面積は実施例の測定法によって測定したが、孔面積を測定するのに不必要な余分な繊維を削除するための画像処理の条件としては、最高平均輝度 $Lh$ は、88.4であり、その50%である消去輝度レベルは44.2%であった。また、このナノファイバー合成紙の通気量は $0.37\text{cc}/\text{c}$

$\text{m}^2 / \text{sec}$ と小さく、密度も $0.26\text{g} / \text{cm}^3$ であり、気体の遮蔽力が高い合成紙が得られた。本実施例の複合合成紙は $50\mu\text{m}$ 以上のピンホールは0であり、表面平滑度は1680秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

[0263] 得られたナノファイバー合成紙の吸湿率( $\Delta\text{MR}$ )を測定したところ、6.1%と比較例18の従来の極細繊維からなる合成紙の2.8%に比較して、優れた吸湿特性を示した。

[0264] 比較例9、10、11

熔融粘度 $180\text{Pa}\cdot\text{s}$ ( $290^\circ\text{C}$ 、剪断速度 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、融点 $255^\circ\text{C}$ のPETを島成分に、熔融粘度 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ ( $290^\circ\text{C}$ 、剪断速度 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、ビカッ軟化温度 $107^\circ\text{C}$ のポリスチレン(PS)を海成分に用いて、特開昭53-106872号公報の実施例1に記載のように海島複合繊維を得た。そして、これをやはり特開昭53-106872号公報の実施例記載のようにトリクロロエチレン処理によりPSを99%以上除去して超極細繊維を得た。この繊維横断面をTEM観察したところ、極細繊維の単繊維数平均直径は $2.0\mu\text{m}$ と大きいものであった。

[0265] 得られた繊維を、2mm(比較例9)、3mm(比較例10)、5mm(比較例11)に切断し、極細繊維の短繊維をそれぞれ得た。それぞれの短繊維を各2g(合成紙とした時の目付が $30\text{g} / \text{m}^2$ 相当)を採取し1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調製溶液とし、さらに分散剤として第一工業製薬性のアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)を調製溶液に対して0.2wt%添加した。この調製溶液をメッシュが#100の抄紙用金網ネット上に置いたアドバンテック(株)製 $5\mu\text{m}$ 仕様濾紙#2の上に抄紙したが、どの繊維長の極細繊維とも繊維がバラバラの状態となり、濾紙から極細繊維を剥離できなかったため、合成紙として取出すことは困難であった。このような極細繊維はナノファイバーとは異なり、繊維同士の凝集力が小さいために、バインダーなどを使用しない場合、極細繊維単独では抄紙することが難しいと考えられる。

[0266] 比較例12、13、14

比較例9と同様に単繊維直径が $2.0\mu\text{m}$ のPET極細繊維を得た。得られた繊維の

海成分を比較例9と同様に脱海後、3mmに切断し極細繊維の短繊維を得た。この短繊維を各2g(合成紙とした時の目付が目付30g/m<sup>2</sup>相当)を採取し、1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調製溶液とした後、分散剤として第一工業製薬性のアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)を調製溶液に対して0.2wt%となるように添加した。この調製溶液をメッシュ#100の抄紙用金網ネット上に(比較例12)、アドバンテック(株)製5μm仕様濾紙#2上に(比較例13)、スクリーン紗(繊維直径45μm、孔径80μm角:比較例14)など各種フィルター上に抄紙したが、各フィルターから剥離できず、極細繊維がバラバラになり、合成紙として取出すことはできなかった。極細繊維はナノファイバーとは異なり、繊維同士の凝集力が小さいために、バインダーなどを使用しない場合、極細繊維単独では抄紙することが困難であった。

[0267] また、スクリーン紗上に抄紙した極細繊維は(比較例14)スクリーン紗の格子繊維とは交絡しないため、実施例31とは異なりスクリーン紗と一体化した合成紙を得ることができなかった。

[0268] 比較例15、16、17

比較例9と同様に2.0μmのPET極細繊維を得た。得られた繊維の海成分を比較例9と同様に脱海後、3mmに切断してPET極細繊維の短繊維を得た。得られた短繊維を各4g(合成紙とした時の目付が60g/m<sup>2</sup>相当:比較例15)、6g(合成紙とした時の目付が90g/m<sup>2</sup>相当:比較例16)、8g(合成紙とした時の目付が120g/m<sup>2</sup>相当:比較例17)を採取し、1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調製溶液とした後、分散剤として第一工業製薬性のアニオン系分散剤(シャロールAN-103P:分子量10000)を調製溶液に対して0.2wt%となるように添加した。分散液をメッシュ#100の抄紙用金網ネット上あるいはアドバンテック(株)製5μm仕様濾紙#2上に抄紙したが、いずれの比較例でも極細繊維がバラバラになり、濾紙から剥離できず、合成紙として取出すことはできなかった。このように、極細繊維はナノファイバーとは異なり、目付を大きくしても繊維同士の凝集力が小さく、バイン

ダーなどを使用しない場合、極細繊維単独では抄紙することが困難であった。

[0269] 比較例18

熔融粘度 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $280^\circ\text{C}$ 、 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、融点 $220^\circ\text{C}$ のN6と熔融粘度 $210\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $280^\circ\text{C}$ 、 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、融点 $255^\circ\text{C}$ のPETをN6ブレンド比を20重量%となるようにチップブレンドした後、 $290^\circ\text{C}$ で熔融し、紡糸温度を $296^\circ\text{C}$ 、口金面温度 $280^\circ\text{C}$ 、口金孔数36、吐出孔径 $0.30\text{mm}$ 、吐出孔長 $0.50\text{mm}$ のずん胴口金として実施例30と同様に熔融紡糸を行い、紡糸速度 $1000\text{m}/\text{分}$ で未延伸糸を巻き取った。ただし、単純なチップブレンドであり、高分子同士の融点差も大きいので、N6とPETのブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、第1ホットローラーの温度を $85^\circ\text{C}$ 、延伸倍率3倍として実施例30と同様に延伸を行い、 $100\text{dtex}$ 、36フィラメントの延伸糸を得た。TEMにより該繊維横断面観察を行ったところ、単繊維直径が $550\sim 1400\text{nm}$ の範囲の島が生成していることを確認した。また、この島成分の単繊維数平均直径は $850\text{nm}$ と大きいものであり、単繊維比率の和Paも0%であった。

[0270] 得られた繊維の海成分をアルカリ脱海後、実施例29のナノファイバーと同様に $2\text{m}$ に切断してN6極細繊維の短繊維を得た。得られた短繊維を $2\text{g}$  (合成紙とした時の目付が $30\text{g}/\text{m}^2$ 相当)採取し、1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機 (角形シートマシン) の容器に入れ、水を追加して20リットルの調製溶液とした後、分散剤として第一工業製薬性のアニオン系分散剤 (シャロールAN-103P:分子量10000) を調製溶液に対して0.2%となるように添加した。この調製溶液をメッシュ # 100の抄紙用金網ネット上に抄紙したが、合成紙として取出すことはできたが、強度が弱く部分的に破れたり崩れたりして均一な合成紙としては得ることができなかった。これは極細繊維がナノファイバーとは異なり、繊維同士の凝集力が小さく、特に濡れた時の強力が低いとためだと考えられる。

[0271] 得られた合成紙の地合の良好な部分をサンプリングし、SEMで観察した結果、単繊維数平均直径  $\phi\text{m}$  は $883\text{nm}$ 、単繊維直径の分布 (表9参照) から得られた単繊維比率の和Paは0%、単繊維直径の集中度指数Pbは8%であり、繊維直径は太く、バ

ラツキも大きいものであった。また、合成紙の総目付は $28.3\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みは $122\mu\text{m}$ 、密度は $0.23\text{g}/\text{cm}^3$ 、孔面積は $1.5\mu\text{m}^2$ であった。該合成紙の吸湿性を測定したところ、 $2.8\%$ と実施例29のナノファイバーに比べて吸湿特性は低いものであった。一方、合成紙の強力が弱いため、強度、伸度、通気量は測定することができなかった。

[0272] 実施例39

ナノファイバー合成紙の例(11)

熔融粘度 $120\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $262^\circ\text{C}$ 、 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、融点 $225^\circ\text{C}$ のPBTと2エチルヘキシルアクリレートとを $22\%$ 共重合したポリスチレン(co-PS)、PBTの含有率を $20\text{重量}\%$ とし、混練温度を $240^\circ\text{C}$ として実施例29と同様に熔融混練し、高分子アロイチップを得た。

[0273] これを熔融温度 $260^\circ\text{C}$ 、紡糸温度 $260^\circ\text{C}$ (口金面温度 $245^\circ\text{C}$ )、単孔吐出量 $1.0\text{g}/\text{分}$ 、紡糸速度 $1200\text{m}/\text{分}$ で実施例29と同様に熔融紡糸を行った。得られた未延伸糸を延伸温度 $100^\circ\text{C}$ 、延伸倍率を $2.49$ 倍とし、熱セット温度 $115^\circ\text{C}$ として実施例29と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は $161\text{dtex}$ 、 $36$ フィラメントであり、強度 $1.4\text{cN}/\text{dtex}$ 、伸度 $33\%$ 、 $U\%=2.0\%$ であった。得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、co-PSが海、PBTが島の海島構造を示し、PBTの数平均による直径は $100\text{nm}$ であり、共重合PETがナノサイズで均一分散化した高分子アロイ繊維が得られた。この高分子アロイ繊維をトリクレンに浸漬することにより、海成分であるco-PSの $99\%$ 以上を溶出した後に乾燥し、ギロチンカッターで $2\text{mm}$ にカットして、PBTナノファイバー短繊維を得た。このカット繊維から実施例29と同様に2次叩解繊維を得た。この2次叩解後のPBTナノファイバーの繊維濃度は $8\text{wt}\%$ であり、濾水度は $96$ であった。

[0274] 得られた2次叩解後のPBTナノファイバーを $6.9\text{g}$ と第一工業製薬性のノニオン系分散剤(ノイゲンEA-87:分子量 $10000$ ) $0.7\text{g}$ を1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を熊谷理機製の実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加し $20$ リットルの調製溶液とした。事前に抄紙用金網ネット上にのせた $25\text{cm}$ 角の「スクリーン紗(PET製、繊維直径 $70\mu\text{m}$ 、孔径 $80\mu\text{m}$

角)」上に調製溶液を抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥後、スクリーン紗をベース基材としたPBTナノファイバー合成紙を得た。

- [0275] 得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、PBTナノファイバーが1本1本まで分散した合成紙が得られた。得られた合成紙は、厚みが非常に薄い、ピンホールがなく、均一な合成紙であった。また、単繊維数平均直径は $\phi$  mは102nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは69%であった。また、この合成紙の総目付は45.8g/m<sup>2</sup>、厚みは100 $\mu$ m、密度は0.46g/cm<sup>3</sup>、強度が90.4N/cm、伸度が32%であった。この合成紙からスクリーン紗部分(目付37.4g/m<sup>2</sup>、厚み70 $\mu$ m、密度が0.53g/cm<sup>3</sup>)を除去して考えた場合、ナノファイバーのみの目付は8.4g/m<sup>2</sup>、厚みは30 $\mu$ m、密度が0.28g/cm<sup>3</sup>であった。また、この合成紙の孔面積は0.0040 $\mu$ m<sup>2</sup>であった。また、本実施例の合成紙は50 $\mu$ m以上のピンホールは0であり、表面平滑度は970秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

本実施例の合成紙は、このような微細な孔面積を有し、さらにナノファイバーの分散性、均一性が良好なことから、大きなピンホールがなく、通気量も0.40cc/cm<sup>2</sup>/secと小さく、気体の遮蔽力が高い合成紙が得られた。

#### 実施例40

##### ナノファイバー合成紙の例(12)

熔融粘度300Pa·s(220℃、121.6sec<sup>-1</sup>)、融点162℃のPP(20重量%)と実施例38のポリL乳酸(80重量%)とし、混練温度を220℃として実施例29と同様に熔融混練し、高分子アロイチップを得た。

- [0276] これを熔融温度220℃、紡糸温度220℃(口金面温度205℃)、単孔吐出量2.0g/分、紡糸速度1200m/分で実施例29と同様に熔融紡糸を行った。得られた未延伸糸を延伸温度90℃、延伸倍率を2.0倍とし、熱セット温度130℃として実施例29と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は101dtex、12フィラメントであり、強度2.0cN/dtex、伸度47%であった。

- [0277] 得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、ポリL乳酸が海、PPが島の海島構造を示し、PPの数平均による直径は150nmであり、PPがナノサイズ

で均一分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

- [0278] 得られた高分子アロイ繊維を98℃の3%水酸化ナトリウム水溶液にて2時間浸漬することで、高分子アロイ繊維中のポリL乳酸成分の99%以上を加水分解除去し、酢酸で中和後、水洗、乾燥し、ギロチンカッターで2mm長に切断して、PPナノファイバー短繊維を得た。このカット繊維から実施例29と同様に2次叩解繊維を得た。この2次叩解後のPPナノファイバーの繊維濃度は6%であり、濾水度は104であった。
- 得られた2次叩解繊維を9.2gと第一工業製薬性のノニオン系分散剤(ノイゲンEA-87:分子量10000)0.9gを1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。
- 該離解機中の分散液を熊谷理機製の実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加し20リットルの調製溶液とした。事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角の「スクリーン紗(PET製、繊維直径70 $\mu$ m、孔径80 $\mu$ m角)」上にこの調製溶液を抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥後、スクリーン紗をベース基材としたPPナノファイバー合成紙を得た。得られた合成紙の表面をSEMで観察した結果、PPナノファイバーが1本1本まで分散した合成紙が得られた。得られた合成紙は、厚みが非常に薄い、ピンホールがなく、均一な合成紙であった。また、PPナノファイバーの単繊維数平均直径は $\phi$  mは154nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは69%であった。さらにこの合成紙の総目付は45.7g/m<sup>2</sup>、厚みは102 $\mu$ m、密度は0.45g/cm<sup>3</sup>、強度が91.2N/cm、伸度が33%であった。この合成紙からスクリーン紗部分(目付37.4g/m<sup>2</sup>、厚み70 $\mu$ m、密度が0.53g/cm<sup>3</sup>)を除去して考えた場合、ナノファイバーのみの目付は8.3g/m<sup>2</sup>、厚みは32 $\mu$ m、密度が0.26g/cm<sup>3</sup>であった。また、この合成紙の孔面積は0.0062 $\mu$ m<sup>2</sup>であった。本実施例の合成紙は、このような微細な孔面積を有し、さらにナノファイバーの分散性、均一性が良好なことから、大きなピンホールがなく、通気量も0.73cc/cm<sup>2</sup>/secと小さく、気体の遮蔽力が高い合成紙が得られた。また、本実施例の複合合成紙は50 $\mu$ m以上のピンホールは0であり、表面平滑度は770秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

- [0279] 実施例41

ナノファイバー合成紙の例(13)



熔融粘度 $280\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $300^\circ\text{C}$ 、 $1216\text{sec}^{-1}$ )のPETを80wt%、熔融粘度 $160\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $300^\circ\text{C}$ 、 $1216\text{sec}^{-1}$ )のポリフェニレンサルファイド(PPS)を20wt%として、下記条件で2軸押出混練機を用いて熔融混練を行い、高分子アロイチップを得た。ここで、PPSは直鎖型で分子鎖末端がカルシウムイオンで置換された物を用いた。また、ここで用いたPETを $300^\circ\text{C}$ で5分間保持した時の重量減少率は1%であった。

[0280] スクリュー L/D=45

混練部長さはスクリュー有効長さの34%

混練部はスクリュー全体に分散させた。

[0281] 途中2個所のバックフロー部有り

ポリマー供給 PPSとPETを別々に計量し、別々に混練機に供給した。

[0282] 温度  $300^\circ\text{C}$

ベント 無し

ここで得られた高分子アロイチップを実施例29と同様に紡糸機に導き、紡糸を行った。この時、紡糸温度は $315^\circ\text{C}$ 、限界濾過径 $15\mu\text{m}$ の金属不織布で高分子アロイ溶解体を濾過した後、口金面温度 $292^\circ\text{C}$ とした口金から熔融紡糸した。この時、口金としては、吐出孔上部に直径 $0.3\text{mm}$ の計量部を備えた、吐出孔径が $0.6\text{mm}$ のものを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は $1.1\text{g}/\text{分}$ とした。さらに、口金下面から冷却開始点までの距離は $7.5\text{cm}$ であった。吐出された糸条は $20^\circ\text{C}$ の冷却風で $1\text{m}$ にわたって冷却固化され、脂肪酸エステルが主体の工程油剤が給油された後、非加熱の第1引き取りローラーおよび第2引き取りローラーを介して $1000\text{m}/\text{分}$ で巻き取られた。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第1ホットローラーの温度を $100^\circ\text{C}$ 、第2ホットローラーの温度を $130^\circ\text{C}$ として延伸熱処理した。この時、第1ホットローラーと第2ホットローラー間の延伸倍率を3.3倍とした。得られた高分子アロイ繊維は $400\text{dtex}$ 、240フィラメント、強度 $4.4\text{cN}/\text{dtex}$ 、伸度27%、 $U\%=1.3\%$ の優れた特性を示した。また、得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEM観察したところ、海高分子であるPET中にPPSが島として直径 $100\text{nm}$ 未満で均一に分散していた。また、島の円換算直径を画像解析ソフトWINROOFで解析したところ、島の平均直径は $65\text{nm}$ であり、PPSが超

微分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

- [0283] 得られた高分子アロイ繊維をカセ取りし、繊維度10万dtexのカセ状のトウとした。この時、トウ外周を綿糸で結んで30cm毎に固定することで、脱海処理中にトウがバラバラになることを抑制した。そして、このトウの繊維密度が $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにカセ張力を調整し、図5の脱海装置にセットした。そして、このトウを $98^\circ\text{C}$ 、10wt%水酸化ナトリウム水溶液に減量促進剤として明成化学工業(株)社製「マーセリンPES」5%owfを併用してアルカリ加水分解処理し、高分子アロイ繊維から海高分子であるPETを脱海し、トウ繊維度2万dtexのPPSナノファイバーから成るトウを得た。ここで得られたPPSナノファイバートウの横断面をTEM観察したところ、全繊維に対するナノファイバーの面積比率は100%であり、単繊維数平均直径 $\phi\text{ m}$ は60nm、単繊維比率の和Paは100%であった。
- [0284] 上記PPSナノファイバーから成るトウをギロチンカッターを用いて繊維長1mmにカットし、PPSナノファイバーから成る短繊維を得た。この時のPPSナノファイバー短繊維のL/Dは約16700であった。
- [0285] そして、このPPSナノファイバーから成る短繊維をナイアガラビータの容器に約20リットルの水と30gの上記PPSナノファイバーから成る短繊維を投入し、繊維を10分間1次叩解した。この繊維を遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が10wt%の1次叩解繊維を得た。この1次叩解繊維をさらにPFI叩解装置で10分間2次叩解した後に脱水した。得られた2次叩解繊維のPPSナノファイバーの繊維濃度は10wt%であった。
- [0286] そして、上記2次叩解繊維5.5gと第一工業製薬性のノニオン系分散剤(ノイゲンEA-87:分子量10000)0.5gを1リットルの水と共に離解機に入れ、5分間分散した。該離解機中の分散液を実験用抄紙機(角形シートマシン)の容器に入れ、水を追加して20リットルの調製溶液とし、これを事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角の「スクリーン紗(PET製、繊維直径 $70\mu\text{m}$ 、孔径 $80\mu\text{m}$ 角)」上に抄紙し、ローラーで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥して、PPSナノファイバー合成紙を得た。
- [0287] 得られたPPSナノファイバーから成る紙の表面をSEM観察したところ、PPSナノファイバーが単繊維レベルで均一に分散しており、単繊維数平均直径 $\phi\text{ m}$ は60nm、

単繊維比率の和Paは100%、単繊維直径の集中度指数Pbは63%であった。この合成紙の総目付は45.6g/m<sup>2</sup>、厚みは101μm、密度は0.45g/cm<sup>3</sup>、強度が91.4N/cm、伸度が32%であった。この合成紙からスクリーン紗部分(目付37.4g/m<sup>2</sup>、厚み70μm、密度が0.53g/cm<sup>3</sup>)を除去して考えた場合、ナノファイバーのみの目付は8.2g/m<sup>2</sup>、厚みは31μm、密度が0.26g/cm<sup>3</sup>であった。また、この合成紙の孔面積は0.0044μm<sup>2</sup>であった。本実施例の合成紙は、このような微細な孔面積を有し、さらにナノファイバーの分散性、均一性が良好なことから、大きなピンホールがなく、50μm以上のピンホールは0であり、表面平滑度は1710秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

また、通気量も0.29cc/cm<sup>2</sup>/secと小さく、気体の遮蔽力が高い合成紙が得られた。さらに、このPPS紙の表面にはナノレベルの細孔を多数含んでおり、このままでも液体フィルターや2次電池やキャパシター用セパレーターなどに好適であった。

[0288] 上記、PPSナノファイバー紙をさらに180℃で熱プレス加工し、さらに緻密なPPS紙を得た。これは吸湿による寸法変化のほとんど無い回路基板などに好適な物であった。

[0289] 実施例42

ナノファイバー合成紙の例(14)

実施例29で得られた分散液をさらに10倍に希釈し、繊維濃度0.0055wt%の分散液とした。これをスプレーノズルから繊維直径が約3μmのPPメルトブロー不織布(東レ(株)製トレミクロン)に100回吹付けて、ドラム式乾燥機で乾燥後、PPメルトブロー不織布の上に厚み30μmのN6ナノファイバー合成紙を形成させ、複合合成紙とした。

[0290] 得られた複合合成紙をSEM観察した結果、N6ナノファイバーの単繊維数平均直径はφmは57nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは64%であった。この複合合成紙はN6ナノファイバーがPPメルトブロー不織布上に均一に分散したものであり、大きな孔やピンホールはなく、50μm以上のピンホールは0であり、表面平滑度は650秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。ナノレベルの細孔を多数含むものであり、液体フィルターやエアフィルターに好適な

ものであった。

[0291] 実施例43

ナノファイバー合成紙の例(15)

PPメルトブロー不織布を発泡体(東レ(株)製トーレペフ)にした以外は実施例42と同様の方法でスプレーして、発泡体の上に厚み $30\mu\text{m}$ のN6ナノファイバー合成紙を形成させ、複合合成紙とした。この複合合成紙はN6ナノファイバーが発泡体上に均一にコーティングされたものであり、研磨材として好適なものであった。

[0292] 実施例43

ナノファイバー合成紙の例(16)

実施例30において、2次叩解繊維を $0.55\text{g}$ とした以外は、実施例30と同様な方法でスクリーン紗をベース基材としたナノファイバー複合合成紙を得た。

[0293] 得られた複合合成紙の表面をSEM観察した結果、合成紙中のナノファイバーの単繊維数平均直径 $\phi\text{m}$ は $58\text{nm}$ であり、単繊維比率の和 $\text{Pa}$ は $100\%$ 、単繊維直径の集中度指数 $\text{Pb}$ は $66\%$ であった。また、この合成紙の総目付は $38.2\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みは $71\mu\text{m}$ 、密度は $0.54\text{g}/\text{cm}^3$ であった。この合成紙からスクリーン紗部分(目付 $37.4\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $70\mu\text{m}$ 、密度が $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ )を除去して考えた場合、ナノファイバーのみの目付は $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 、厚みは $3.2\mu\text{m}$ 、密度が $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ であった。さらに通気量を測定したところ、 $28\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ であり、これは気体の透過性に優れるため、エアフィルターとして好適なものであった。また、本実施例の複合合成紙は $50\mu\text{m}$ 以上のピンホールは0であり、表面平滑度は390秒と表面の平滑性が高い合成紙であった。

[0294] [表1]

【表1】繊維の種類による直径及び0.01%溶液中1ccあたりの本数の比較

繊維の種類	繊維直径 ( $\mu\text{m}$ )	繊維本数 (濃度0.01wt%、 1ml当たり)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	アスペクト比 (2mm長)
通常繊維	20	160	0.035	100
極細繊維	2	1.6万	0.35	1000
ナノファイバーA	0.2	160万	3.5	10000
ナノファイバーB	0.06	1800万	10.5	33000

[0295] [表2]

【表2】 繊維の種類による直径及び剛直性の比較

繊維の種類	繊維直径 ( $\mu\text{m}$ )	剛直性 (相対比)
通常繊維	20	1
極細繊維	2	$1 \times 10^{-4}$
ナノファイバーA	0.2	$1 \times 10^{-8}$
ナノファイバーB	0.06	$8.1 \times 10^{-11}$

[0296] [表3]

【表3】 実施例1の繊維直径分布

No	直径: $\phi$	頻度: f	積: $\phi * f$
1	0	0	0
2	10	2	20
3	20	5	100
4	30	13	390
5	40	32	1280
6	50	54	2700
7	60	81	4860
8	70	65	4550
9	80	36	2880
10	90	11	990
11	100	1	100
N数		300	17870
単繊維数平均直径 $\phi_m$			60
単繊維バラツキ $P_a$			100%
単繊維集中度 $P_b$			66%

[0297] [表4]

	繊維の種類	繊維長 mm	濾水度		ナノF濃度 wt%	配合状態	$\phi$ m nm	Pa %	Pb %	沈降時間		透明性 %	分散剤	
			1次叩解	2次叩解						分	分		種類	濃度 (wt%)
実施例1	N6ナノF	2	362	64	10	ゲル状物	60	100	66	—	—	—	—	—
実施例2	N6ナノF	2	—	157	0.10	配合溶液(水)	63	100	61	—	—	1.8	—	—
実施例3	N6ナノF	2	—	157	0.01	配合溶液(水)	63	100	61	12	12	53	—	—
実施例4	N6ナノF	2	362	64	1.0	配合溶液(水)	60	100	66	—	—	0	—	—
実施例5	N6ナノF	2	362	64	0.10	配合溶液(水)	60	100	66	—	—	1.2	—	—
実施例6	N6ナノF	2	362	64	0.01	配合溶液(水)	60	100	66	10	10	51	—	—
実施例7	N6ナノF	2	362	64	1.0	配合溶液(水)	60	100	66	—	—	0	アニオン	0.10
実施例8	N6ナノF	2	362	64	0.10	配合溶液(水)	60	100	66	360	360	2.4	アニオン	0.10
実施例9	N6ナノF	2	362	64	0.01	配合溶液(水)	60	100	66	—	—	63	アニオン	0.10
実施例18	N6ナノF	2	—	—	0.10	配合溶液(エタノール)	61	100	64	—	—	—	—	—
実施例19	N6ナノF	2	—	—	0.10	配合溶液(トルエン)	62	100	63	—	—	—	—	—
実施例22	N6ナノF	0.2	152	32	0.01	配合溶液(水)	58	100	67	740	740	78	アニオン	0.10
実施例23	N6ナノF	0.5	—	43	0.01	配合溶液(水)	58	100	67	520	520	70	アニオン	0.10
実施例24	N6ナノF	1	—	58	0.01	配合溶液(水)	58	100	67	410	410	68	アニオン	0.10
実施例25	N6ナノF	0.2	—	32	0.01	配合溶液(水)	58	100	67	452	452	65	アニオン	10
実施例26	N6ナノF	0.2	—	32	0.01	配合溶液(水)	58	100	67	627	627	83	アニオン	0.01
実施例27	PBTナノF	0.5	—	96	0.01	配合溶液(水)	52	100	69	669	669	81	ノニオン	0.10
実施例28	PPナノF	0.8	—	104	0.01	配合溶液(水)	154	100	69	597	597	72	ノニオン	0.01

(注) ナノF: ナノファイバー

[0298] [表5]

	繊維の種類	繊維長 mm	濾水度		繊維濃度 wt%	配合状態	$\phi m$ $\mu m$	Pa %	Pb %	沈降時間		透明性 %	分散剤	
			1次叩解	2次叩解						分	分		種類	濃度 (wt%)
比較例1	N6(27 $\mu m$ )	2	—	—	0.10	配合溶液(水)	27	0	92	—	—	66	—	—
比較例2	N6(27 $\mu m$ )	2	—	—	0.01	配合溶液(水)	27	0	92	2.7	—	87	—	—
比較例3	N6(2 $\mu m$ )	2	—	—	0.10	配合溶液(水)	2.1	0	88	—	—	14	—	—
比較例4	N6(2 $\mu m$ )	2	—	—	0.01	配合溶液(水)	2.1	0	88	1.1	—	52	—	—
比較例5	N6(27 $\mu m$ )	2	—	—	0.01	配合溶液(水)	27	0	88	3.7	—	—	アニオン	0.10
比較例6	N6(2 $\mu m$ )	2	—	—	0.01	配合溶液(水)	2.1	0	88	1.3	—	—	アニオン	0.10



[0299] [表6]

	合成紙の構成	ハンダー	ベース材	$\phi$ m nm	Pa %	Pb %	抄紙性	目付 g/m <sup>2</sup>	厚み $\mu$ m	密度 g/cm <sup>3</sup>	孔面積 $\mu$ m <sup>2</sup>	通気量 cc/cm <sup>2</sup> /sec	表面平滑度 秒	強度 N/cm	伸び %	吸湿率 %
実施例29	ナ/F:100%	なし	なし	57	100	64	○	8.4	30	0.28	0.0033	0.35	1660	2.2	12	6.4
実施例30	合成紙全体	なし		—	—	—	○	45.6	102	0.45	—	—	—	—	—	—
	スクリーン紗		スクリーン紗	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
実施例31	ナ/F:100%			58	100	66	—	8.2	32	0.26	0.0045	—	—	—	—	—
	合成紙全体	なし	なし	—	—	—	○	32.3	154	0.21	0.0113	11	320	1.5	7.3	5.1
	ナ/F:80%			59	100	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例32	極細繊維:20%			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	合成紙全体	ハルプ	なし	—	—	—	○	31.6	243	0.13	0.0470	34	220	3.1	15	—
	ナ/F:2.4%			59	100	63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例33	極細繊維:87%			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	合成紙全体	なし	なし	—	—	—	○	39.5	78	0.51	—	0.66	430	91.2	34	—
	ナ/F:100%		スクリーン紗	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
実施例34	合成紙全体	なし	なし	57	99	73	—	2.1	8.0	0.26	0.0042	—	—	—	—	—
	ナ/F:100%		スクリーン紗	—	—	—	○	46.9	111	0.42	—	0.63	1180	91.2	34	—
				114	98	58	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
実施例35	ナ/F:100%	—	極細繊維 ハルプ紙	57	99	72	○	42.2	285	0.15	0.0174	23	560	3.2	16	—
実施例36	ナ/F:100%	—	不織布	57	99	63	○	35.6	160	0.23	0.0153	15	380	3.5	43	—
実施例37	合成紙全体	なし	なし	—	—	—	○	46.5	108	0.44	—	0.33	900	91.2	34	—
	ナ/F:100%		スクリーン紗	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
実施例38	ナ/F:100%			59	98	71	—	9.1	38	0.24	0.0051	—	—	—	—	—
	ナ/F:100%	なし	なし	56	100	62	○	8.4	34	0.26	0.0037	0.37	1680	2.0	13	6.1

(注) ナ/F:ナノファイバー

[0300] [表7]

	合成紙の構成	バンダー	ベース材	$\phi$ m nm	Pa %	Pb %	抄紙性	目付 $\text{g/m}^2$	厚み $\mu\text{m}$	密度 $\text{g/cm}^3$	孔面積 $\mu\text{m}^2$	通気量 $\text{cc/cm}^2/\text{sec}$	表面平滑度 秒	強度 N/cm	伸び %	吸湿率 %
実施例39	合成紙全体	なし		—	—	—	○	45.8	100	0.46	—	0.40	970	90.4	32	—
	スクリーン紗		スクリーン紗	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
	ナノF:100%			102	100	69	—	8.4	30	0.28	0.0040	—	—	—	—	—
実施例40	合成紙全体	なし		—	—	—	○	45.7	102	0.45	—	0.73	770	91.2	33	—
	スクリーン紗		スクリーン紗	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
	ナノF:100%			154	100	69	—	8.3	32	0.26	0.0062	—	—	—	—	—
実施例41	合成紙全体	なし		—	—	—	○	45.6	101	0.45	—	0.29	1710	91.4	32	—
	スクリーン紗		スクリーン紗	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
	ナノF:100%			60	100	63	—	8.2	31	0.26	0.0044	—	—	—	—	—
実施例42	合成紙全体	なし		—	—	—	○	—	—	—	—	—	650	—	—	—
	不織布		不織布	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ナノF:100%			57	100	64	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
実施例43	合成紙全体	なし		—	—	—	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	発泡体		発泡体	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ナノF:100%			57	100	64	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
実施例44	合成紙全体	なし		—	—	—	○	38.2	71	0.54	—	28	390	—	—	—
	スクリーン紗		スクリーン紗	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—	—
	ナノF:100%			58	100	66	—	0.8	3.2	0.25	0.0043	—	—	—	—	—
比較例 9、10、11	2 $\mu\text{m}$ PET 2、3、5mmカット	なし	なし	—	—	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 12、13、14	2 $\mu\text{m}$ PET	なし	なし、濾紙、 スクリーン紗	—	—	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 15、16、17	2 $\mu\text{m}$ PET量変更 4、6、8g	なし	なし	—	—	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例18	1 $\mu\text{m}$ PET	なし	なし	883	0	8	△	28.3	122	0.23	1.5	—	—	—	—	2.8

(注) ナノF:ナノファイバー

[0301] [表8]

【表8】 実施例29の繊維直径分布

No	直径: $\phi$	頻度: f	積: $\phi * f$
1	0	0	0
2	10	2	20
3	20	6	120
4	30	18	540
5	40	44	1760
6	50	63	3150
7	60	76	4560
8	70	56	3920
9	80	25	2000
10	90	9	810
11	100	1	100
N数		300	16980
単繊維数平均直径 $\phi_m$			57
単繊維バラツキ $P_a$			100%
単繊維集中度 $P_b$			64%

[0302] [表9]

【表9】 比較例18の繊維直径分布

No	直径: $\phi$	頻度: f	積 $\phi * f$
0	550	0	0
1	600	5	3000
2	650	10	6500
3	700	17	11900
4	750	26	19500
5	800	41	32800
6	850	50	42500
7	900	55	49500
8	950	36	34200
9	1000	24	24000
10	1050	14	14700
11	1100	9	9900
12	1150	3	3450
13	1200	2	2400
14	1250	3	3750
15	1300	1	1300
16	1350	2	2700
17	1400	2	2800
N数		300	264900
単繊維数平均直径 $\phi_m$			883
単繊維バラツキ $P_a$			0%
単繊維集中度 $P_b$			8%

産業上の利用可能性

- [0303] 本発明の配合溶液、乳液、ゲル状物は美容液やパック、ファンデーションなどの化粧品、軟膏や湿布液、細胞培養用基材、蛋白吸着材などのメディカル製品、各種電池用の電解質材や触媒担持体、ケミカルフィルター用の触媒担持体用材料や有害ガスの吸着材、塗料、接着剤、壁材用コート材などの建築資材用製品、フィルター用の活性炭や酸化チタンなどの粒子担持体、絵画用絵の具等を利用することができる。また、配合溶液、乳液、ゲル状物は抄紙やスプレー、コーティング、ディップなどによって各種繊維構造体を作製する際の原料として使用することができる。
- [0304] また、本発明の合成紙は、電池セパレーターや研磨材、エアフィルターや液体フィルターなどの工業用フィルター、血液フィルターなどのメディカル製品、絶縁紙などの回路基盤等に利用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜500nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする配合溶液。
- [2] 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜200nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする配合溶液。
- [3] 数平均による単繊維の直径を中央値としその前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の配合溶液。
- [4] 該溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の配合溶液。
- [5] 該繊維分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の配合溶液。
- [6] 該繊維分散体の含有量が5wt%以下であることを特徴する請求項1〜5のいずれかに記載の配合溶液。
- [7] 該繊維分散体の含有量が0.0001〜1wt%であることを特徴する請求項1〜5のいずれかに記載の配合溶液。
- [8] 該繊維分散体が繊維長5mm以下の短繊維からなることを特徴とする請求項1〜7のいずれかに記載の配合溶液。
- [9] 該繊維分散体が繊維長0.05〜2mmの短繊維からなることを特徴とする請求項8に記載の配合溶液。
- [10] 該熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、フッ素系高分子及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1〜9のいずれかに記載の配合溶液。
- [11] 分散剤を含むことを特徴とする請求項1〜10のいずれかに記載の配合溶液。
- [12] 該分散剤の含有量が0.00001〜20wt%であることを特徴とする請求項11に記



載の配合溶液。

- [13] 該分散剤の含有量が0.0001〜5wt%であることを特徴とする請求項11に記載の配合溶液。
- [14] 該分散剤がノニオン系分散剤、アニオン系分散剤、カチオン系分散剤の群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項11〜13のいずれかに記載の配合溶液。
- [15] 該繊維分散体のゼータ電位が−5〜+5mVの範囲内であり、該分散剤がノニオン系分散剤であることを特徴とする請求項14に記載の配合溶液。
- [16] 該繊維分散体のゼータ電位が−100mV以上、−5mV未満であり、該分散剤がアニオン系分散剤であることを特徴とする請求項14に記載の配合溶液。
- [17] 該繊維分散体のゼータ電位が+5mVを超え、100mV以下であり、該分散剤がカチオン系分散剤であることを特徴とする請求項14に記載の配合溶液。
- [18] 該分散剤の分子量が1000〜50000であることを特徴とする請求項11〜17のいずれかに記載の配合溶液。
- [19] 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜500nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする乳液。
- [20] 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜200nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とする乳液。
- [21] 数平均による単繊維の直径を中央値としその前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする請求項19または20に記載の乳液。
- [22] 該溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項19〜21のいずれかに記載の乳液。
- [23] 該繊維分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする請求項19〜22のいずれかに記載の乳液。
- [24] 該繊維分散体の含有量が5wt%以下であることを特徴する請求項19〜23のいずれかに記載の乳液。
- [25] 該繊維分散体の含有量が0.0001〜1wt%であることを特徴する請求項19〜23

に記載の乳液。

- [26] 該繊維分散体が繊維長5mm以下の短繊維からなることを特徴とする請求項19ー25のいずれかに記載の乳液。
- [27] 該繊維分散体が繊維長0.05ー0.8mmの短繊維からなることを特徴とする請求項26に記載の乳液。
- [28] 該熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、フッ素系高分子及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項19ー27のいずれかに記載の乳液。
- [29] 分散剤を含むことを特徴とする請求項19ー28のいずれかに記載の乳液。
- [30] 該分散剤の含有量が0.00001ー20wt%であることを特徴とする請求項29に記載の乳液。
- [31] 該分散剤の含有量が0.0001ー5wt%であることを特徴とする請求項29に記載の乳液。
- [32] 該分散剤がノニオン系分散剤、アニオン系分散剤、カチオン系分散剤の群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項29ー31のいずれかに記載の乳液。
- [33] 該繊維分散体のゼータ電位が $-5$ ー $+5$ mVの範囲内であり、該分散剤がノニオン系分散剤であることを特徴とする請求項32に記載の乳液。
- [34] 該繊維分散体のゼータ電位が $-100$ mV以上、 $-5$ mV未満であり、該分散剤がアニオン系分散剤であることを特徴とする請求項32に記載の乳液。
- [35] 該繊維分散体のゼータ電位が $+5$ mVを超え、 $100$ mV以下であり、該分散剤がカチオン系分散剤であることを特徴とする請求項32に記載の乳液。
- [36] 該分散剤の分子量が $1000$ ー $50000$ であることを特徴とする請求項29ー35のいずれかに記載の乳液。
- [37] 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が $1$ ー $500$ nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とするゲル状物。

- [38] 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1〜200nm、該単繊維比率の和Paが60%以上である繊維分散体、および溶媒を含むことを特徴とするゲル状物。
- [39] 数平均による単繊維の直径を中央値としその前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする請求項37または38に記載のゲル状物。
- [40] 該溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項37〜38のいずれかに記載のゲル状物。
- [41] 該繊維分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする請求項37〜40のいずれかに記載のゲル状物。
- [42] 該繊維分散体の含有量が5wt%以下であることを特徴する請求項37〜41のいずれかに記載のゲル状物。
- [43] 該繊維分散体の含有量が0.0001〜1wt%であることを特徴する請求項37〜41に記載のゲル状物。
- [44] 該繊維分散体が繊維長5mm以下の短繊維からなることを特徴とする請求項37〜43のいずれかに記載のゲル状物。
- [45] 該繊維分散体が繊維長0.2〜1mmの短繊維からなることを特徴とする請求項37〜43に記載のゲル状物。
- [46] 熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、フッ素系高分子およびそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項37〜45のいずれかに記載のゲル状物。
- [47] 分散剤を含むことを特徴とする請求項37〜46のいずれかに記載のゲル状物。
- [48] 該分散剤の含有量が0.00001〜20wt%であることを特徴とする請求項47に記載のゲル状物。
- [49] 該分散剤の含有量が0.0001〜5wt%であることを特徴とする請求項47に記載のゲル状物。
- [50] 該分散剤がノニオン系分散剤、アニオン系分散剤、カチオン系分散剤の群から選

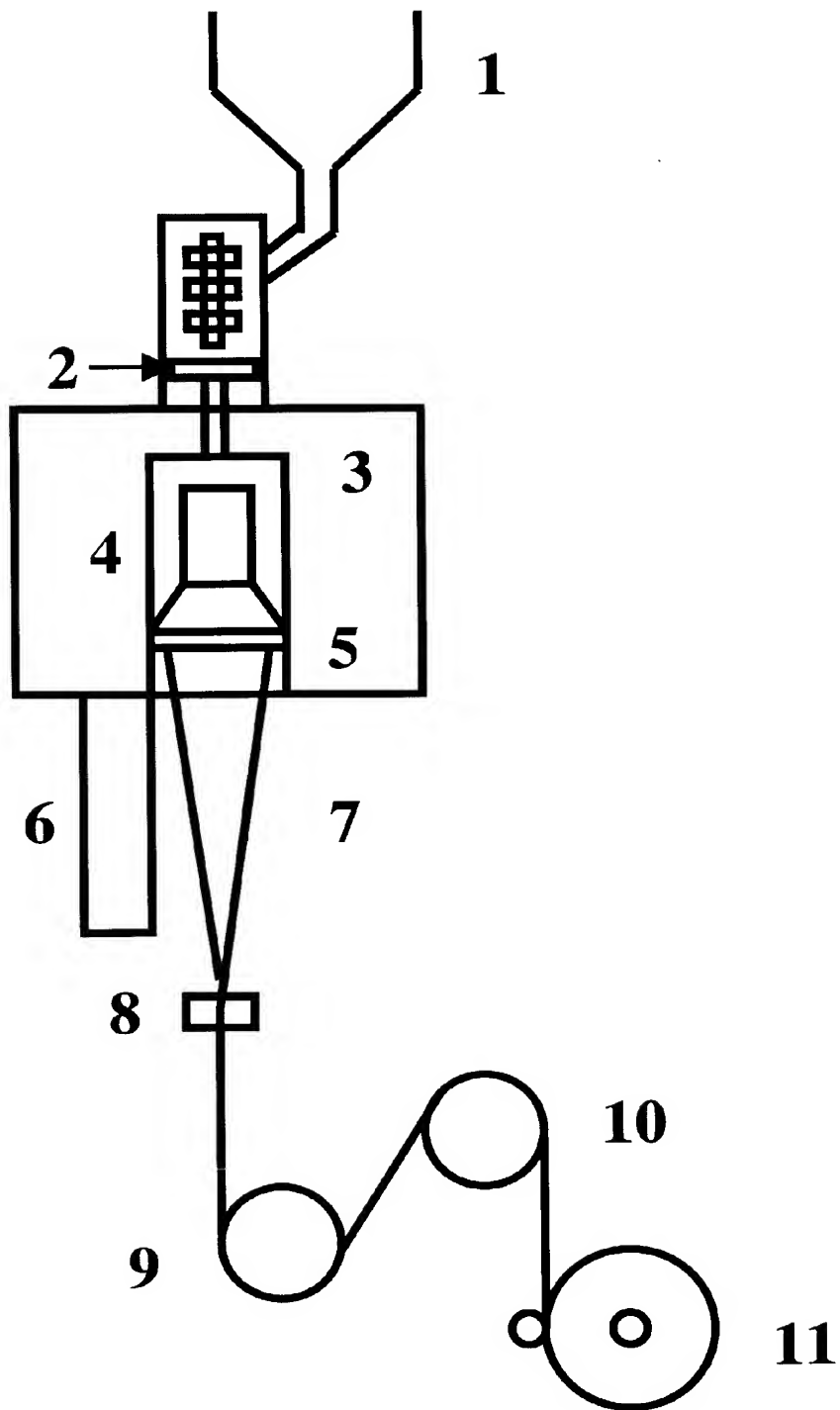
ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項47〜49のいずれかに記載のゲル状物。

- [51] 該繊維分散体のゼータ電位が $-5$ 〜 $+5$ mVの範囲内であり、該分散剤がノニオン系分散剤であることを特徴とする請求項50に記載のゲル状物。
- [52] 該繊維分散体のゼータ電位が $-100$ mV以上、 $-5$ mV未満であり、該分散剤がアニオン系分散剤であることを特徴とする請求項50に記載のゲル状物。
- [53] 該繊維分散体のゼータ電位が $+5$ mVを超え、 $100$ mV以下であり、該分散剤がカチオン系分散剤であることを特徴とする請求項50に記載のゲル状物。
- [54] 該分散剤の分子量が $1000$ 〜 $50000$ であることを特徴とする請求項47〜53のいずれかに記載のゲル状物。
- [55] 請求項1〜54のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物を用いてなる化粧品。
- [56] 請求項1〜54のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物を用いてなる塗料。
- [57] 水、油及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種の中で、繊維集合体を直接叩解することを特徴とする請求項1〜54のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物の製造方法。
- [58] 単繊維数平均直径が $1$ 〜 $500$ nmで、単繊維比率の和Paが60%以上である熱可塑性高分子のナノファイバー分散体を含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。
- [59] 単繊維数平均直径が $1$ 〜 $200$ nmで、単繊維比率の和Paが60%以上である熱可塑性高分子のナノファイバー分散体を含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。
- [60] 単繊維数平均直径を中央値とし、その前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維直径の集中度指数Pbが50%以上であることを特徴とする請求項58または59に記載のナノファイバー合成紙。
- [61] 該ナノファイバー分散体の濾水度が350以下であることを特徴とする請求項58〜60のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [62] 目付が $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項58〜61のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

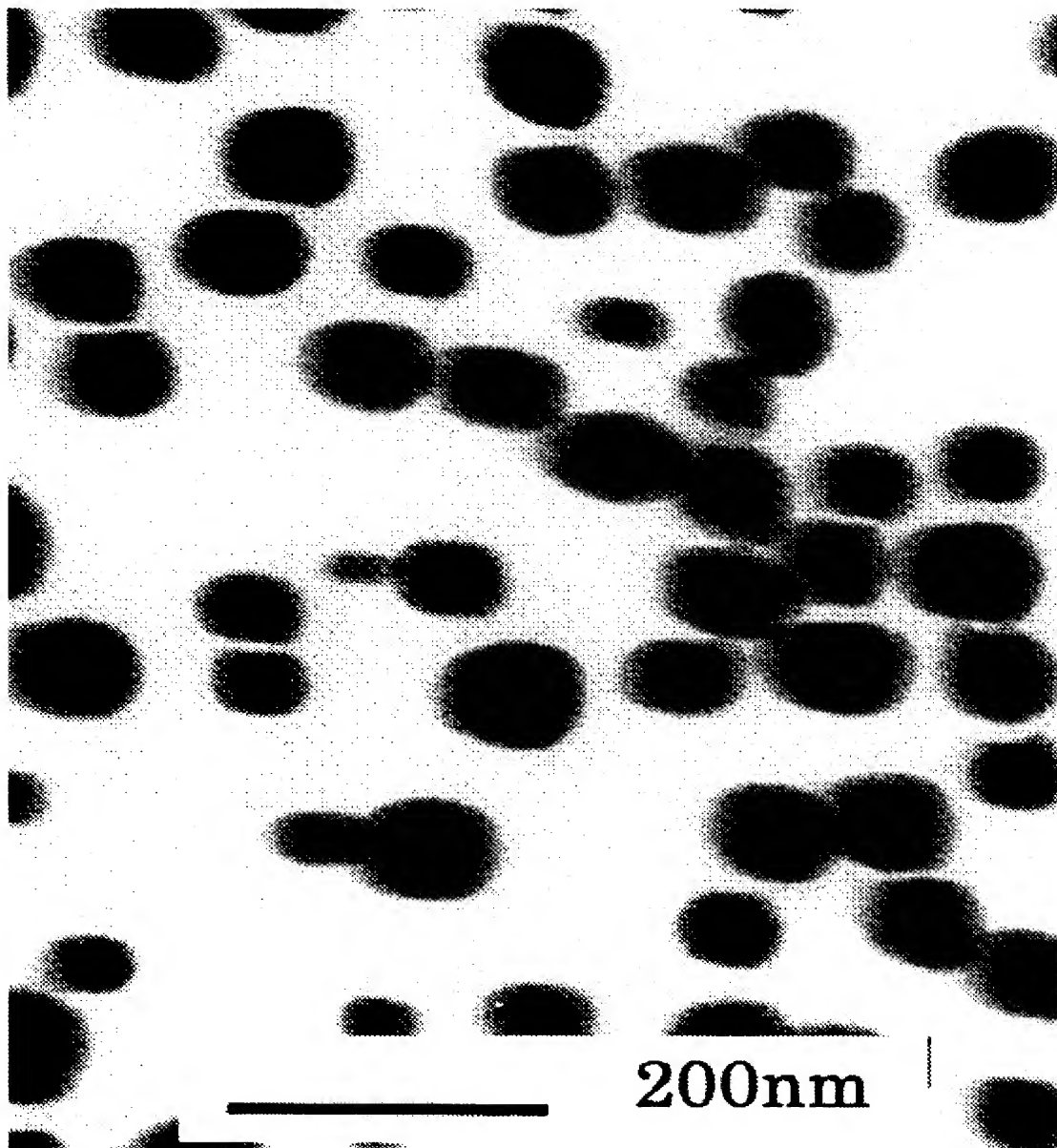
- [63] 厚みが $10\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項58〜62のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [64] 密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項58〜63のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [65] 数平均孔面積が $1\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項58〜64のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [66] 通気量が $30\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下であることを特徴とする請求項58〜65のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [67] 合成紙の表から裏へ貫通する直径 $50\mu\text{m}$ 以上の孔の個数が $0\sim 1000\text{個}/\text{cm}^2$ である請求項58〜66のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [68] 表面平滑度が300秒以上であることを特徴とする請求項58〜67のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [69] 該ナノファイバー分散体を構成する熱可塑性高分子の融点が $165^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする請求項58〜68のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [70] 該ナノファイバー分散体を構成する熱可塑性高分子が、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリフッ素系高分子、及びそれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項58〜69のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [71] 請求項58〜70のいずれかにおいて、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の繊維を少なくとも5wt%以上さらに含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。
- [72] 請求項58〜70のいずれかにおいて、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の繊維をさらに含み、かつ該ナノファイバー分散体を3wt%以下含有することを特徴とするナノファイバー合成紙。
- [73] ナノファイバー分散体を支持体上に積層したことを特徴とする請求項58〜70のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。
- [74] 該支持体が織物、編物、不織布、発泡体から選ばれたものであることを特徴とする請求項73に記載のナノファイバー合成紙。

- [75] 請求項58ー74のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする複合合成紙。
- [76] 請求項58ー74のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする合成紙成型品。
- [77] 請求項58ー74のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなるフィルター。
- [78] 請求項58ー74のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなるセパレーター。
- [79] 請求項58ー74のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなる研磨材。
- [80] 請求項58ー74のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなるメディカル製品。
- [81] 請求項58ー74のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を用いてなる回路基盤。
- [82] ナノファイバー短繊維を叩解後に分散し、これを抄紙して合成紙を製造する方法であって、バインダーを使用せずに抄紙することを特徴とするナノファイバー合成紙の製造方法。
- [83] ナノファイバー分散体をバインダーとして、単繊維数平均直径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の繊維を抄紙することを特徴とするナノファイバー合成紙の製造方法。

[図1]

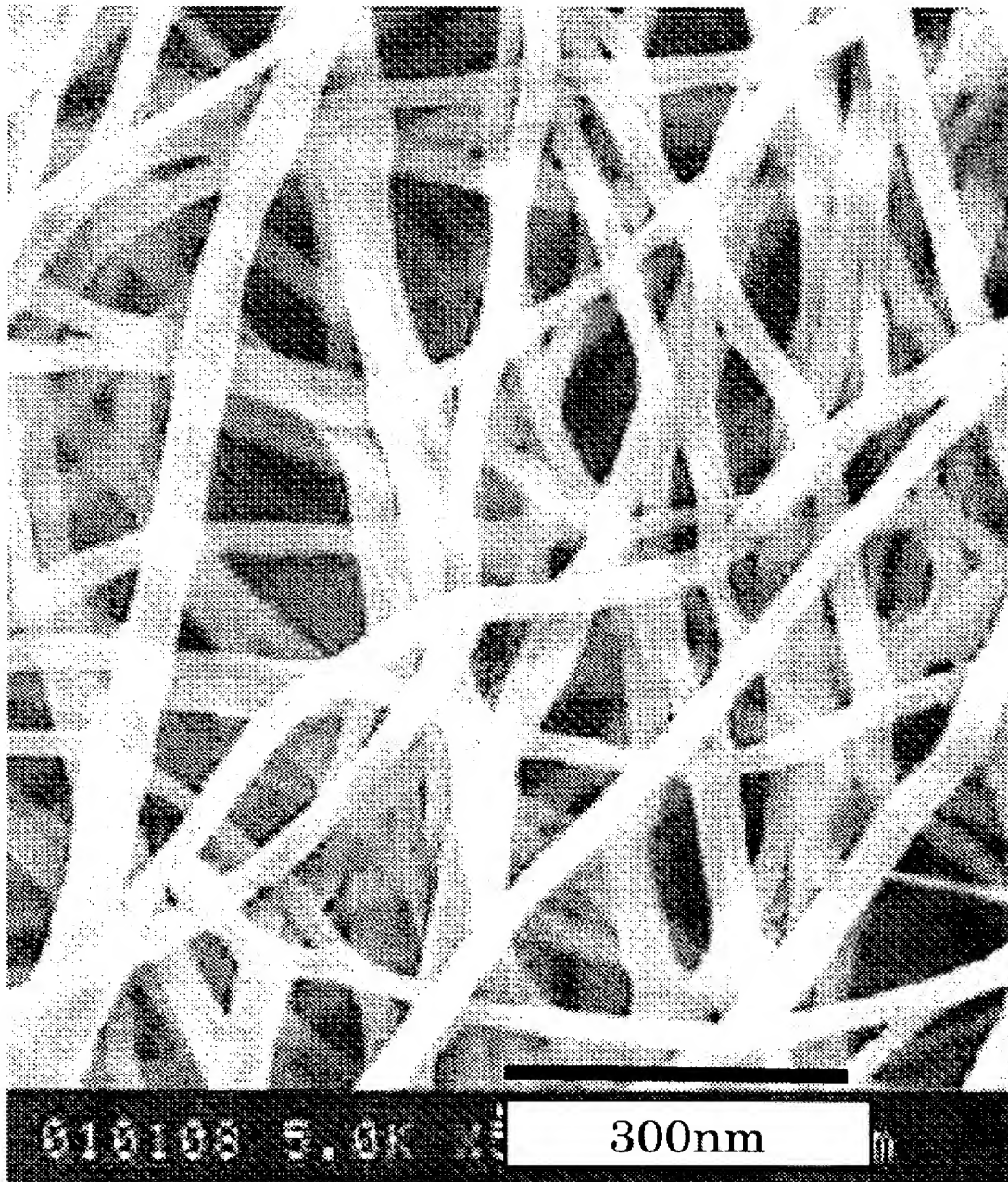


[図2]

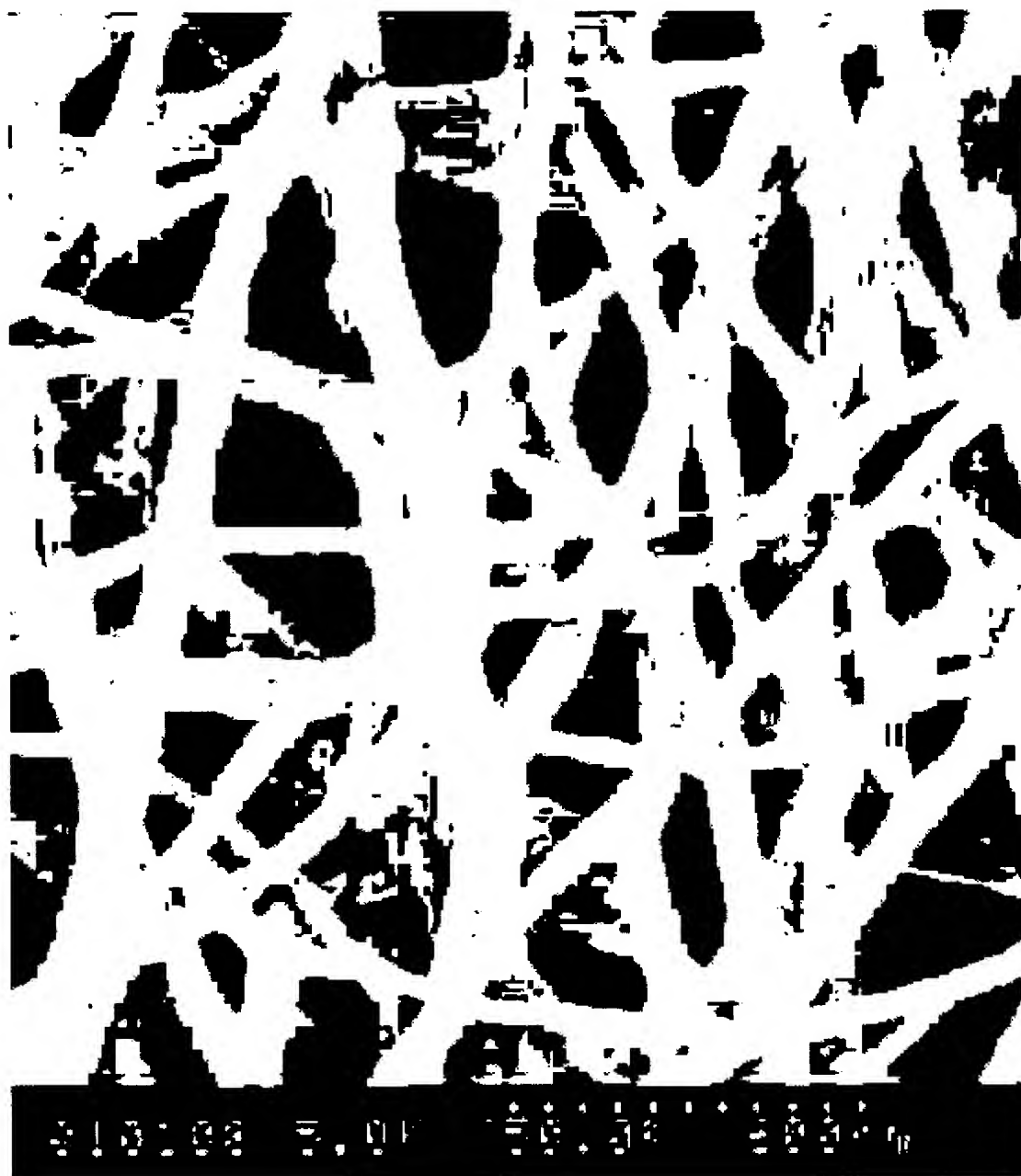




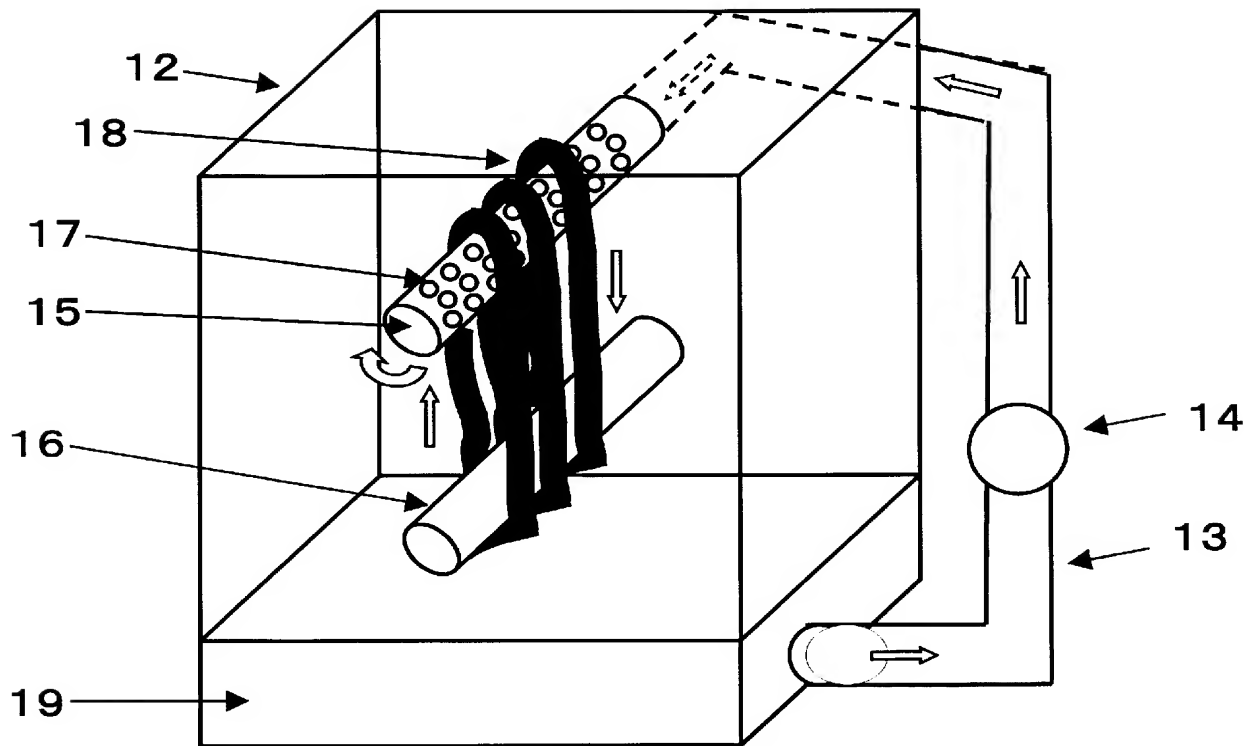
[図3]



[図4]



[図5]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002310

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D21H13/10, A61K7/00, 7/42, 7/48, D04H1/42, D21H15/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D21H13/10, A61K7/00, 7/42, 7/48, D04H1/42, D21H15/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-109569 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 11 April, 2003 (11.04.03), Par. Nos. [0010], [0012] (Family: none)	1-10, 19-28, 37-46, 58-83 11-18, 29-36, 47-57
Y		
X	JP 2003-45752 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 14 February, 2003 (14.02.03), Par. Nos. [0008], [0010] (Family: none)	1-10, 19-28, 37-46, 58-83 11-18, 29-36, 47-57
Y		
X	JP 2003-239170 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Par. Nos. [0019], [0020] (Family: none)	1-10, 19-28, 37-46, 58-83 11-18, 29-36, 47-57
Y		



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April, 2005 (28.04.05)

Date of mailing of the international search report

17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-327386 A (Oji Paper Co., Ltd.), 15 November, 2002 (15.11.02), Par. Nos. [0016], [0020] (Family: none)	11-18, 29-36, 47-57
A	JP 2003-129393 A (Oji Paper Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Par. Nos. [0005], [0010] (Family: none)	1-83
A	JP 2001-114631 A (L'Oreal), 24 April, 2001 (24.04.01), Full text & US 6489283 B1 & EP 1090626 A1	1-83
A	JP 2001-139753 A (L'Oreal), 22 May, 2001 (22.05.01), Full text & EP 1090627 A1	1-83
A	JP 2002-275032 A (L'Oreal), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text & EP 1243251 A1	1-83
A	JP 2003-26564 A (L'Oreal), 29 January, 2003 (29.01.03), Full text & US 2003-24556 A1	1-83
A	JP 2004-35571 A (L'Oreal), 05 February, 2004 (05.02.04), Full text & EP 1090627 A1	1-83
A	JP 2001-64153 A (Shoji HAMAGASHIRA), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text (Family: none)	1-83
A	JP 7-196440 A (Shiseido Co., Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95), Full text (Family: none)	1-83
A	JP 2002-20217 A (Pola Chemical Industries Inc.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1-83

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> D21H13/10, A61K7/00, 7/42, 7/48, D04H1/42, D21H15/02			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> D21H13/10, A61K7/00, 7/42, 7/48, D04H1/42, D21H15/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) W P I L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2003-109569 A (日本バイリーン株式会社) 2003. 04. 11, 【0010】、 【0012】 (ファミリーなし)	1-10, 19-28, 3 7-46, 58-83 11-18, 29-36, 47-57	
X Y	JP 2003-45752 A (日本バイリーン株式会社) 2003. 02. 14, 【0008】、 【0010】 (ファミリーなし)	1-10, 19-28, 3 7-46, 58-83 11-18, 29-36, 47-57	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 28. 04. 2005		国際調査報告の発送日 17. 5. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山崎 利直 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 2932

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-239170 A (日本バイリーン株式会社) 2003. 08. 27, 【0019】、 【0020】 (ファミリーなし)	1-10, 19-28, 3
Y		7-46, 58-83 11-18, 29-36, 47-57
Y	JP 2002-327386 A (王子製紙株式会社) 2002. 11. 15, 【0016】、【0020】 (ファミリーなし)	11-18, 29-36, 47-57
A	JP 2003-129393 A (王子製紙株式会社) 2003. 05. 08, 【0005】、【0010】 (ファミリーなし)	1-83
A	JP 2001-114631 A (ロレアル) 2001. 04. 24, 全文 & US 6489283 B1 & EP 1090626 A1	1-83
A	JP 2001-139753 A (ロレアル) 2001. 05. 22, 全文 & EP 1090627 A1	1-83
A	JP 2002-275032 A (ロレアル) 2002. 09. 25, 全文 & EP 1243251 A1	1-83
A	JP 2003-26564 A (ロレアル) 2003. 01. 29, 全文 & US 2003-24556 A1	1-83
A	JP 2004-35571 A (ロレアル) 2004. 02. 05, 全文 & EP 1090627 A1	1-83
A	JP 2001-64153 A (浜頭 祥二) 2001. 03. 13, 全文 (ファミリーな し)	1-83
A	JP 7-196440 A (株式会社資生堂) 1995. 08. 01, 全文 (ファミリー なし)	1-83
A	JP 2002-20217 A (ポーラ化成工業株式会社) 2002. 01. 23, 全文 (フ ァミリーなし)	1-83